# Verzögerung und Beschleunigung chemischer Vorgänge durch Licht.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Falkultät

der

**Albert-Ludwigs-Universität**

zu

Freiburg im Breisgau

von

**Fritz Thomas**

aus

Freiburg im Breisgau.

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner

Universitätsbuchhandlung.

1908.

Prodekan:

**Prof. Dr. Osann.**

Referent:

**Prof. Dr. Gattermann.**

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Dem Andenken meines

lieben Vaters!

# Historischer Teil.

## 1. Allgemeines.

Bis jetzt ist eine chemische Wirkung aller Teile des Spektrums bekannt. Diese Tatsache steht in Widerspruch mit den früheren Anschauungen, dass das Spektrum aus drei Teilen bestehe, einem Wärme- und Lichtspektrum und einem dritten speziell chemisch wirkenden Teil. Zu dieser Ansicht war man dadurch gekommen, dass so ziemlich alle damals bekannten und untersuchten Lichtreaktionen, wie die Schwärzung von Chlorsilber und die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff, am häufigsten gerade im violetten und ultravioletten Teil des Spektrums vor sich gingen. Man verliess diesen Standpunkt, einen speziell chemisch wirksamen Teil anzunehmen, da Reaktionen bekannt wurden, die im roten, gelben etc. Licht schneller vor sich gingen als im violetten. Eine Erklärung für die grössere Häufigkeit der Wirkung kurzer Wellen fand sich zunächst nicht.

Wir wollen nun, um einen theoretischen Überblick zu erhalten, zuerst die Beziehungen zwischen Strahlung und Temperatur betrachten. Man definiert als „schwarze" Temperatur einer Strahlung von der Intensität i und der Schwingungszahl n diejenige, auf welche man einen ringsum geschlossenen Hohlraum erhitzen muss, damit

in ihm eine Strahlung von derselben Intensität i für dieselbe Schwingungszahl n herrscht, ganz allein vermöge der Temperatur der Hülle.

Demgemäss müssten wir also einen Körper, der eine Strahlung von der Intensität und Schwingungszahl des sichtbaren Lichtes aussenden soll, auf eine sehr hohe Temperatur bringen, die in den meisten Fällen ausserordentlich viel höher sein wird als die Körpertemperatur des Systems, das wir mit dem von dem Körper ausgehenden Licht bestrahlen wollen. Wird nun diese Strahlung von der höheren Temperatur von dem System absorbiert, so würde, falls keine chemische Absorption stattfände, sich durch die Strahlung nur eine Erhöhung der Körpertemperatur des Systems ergeben, es würde also die Wirkung des Lichtes lediglich auf eine Temperatursteigerung, d. h. auf eine gewöhnliche „Wärmewirkung" herauskommen. Temperaturerhöhung aber hat bei allen einfachen Reaktionen eine Beschleunigung zur Folge, so dass also jedes Licht, möge es eine ganz beliebige Schwingungszahl haben, in einem System absorbiert, in beschleunigendem Sinne auf dasselbe einwirken würde.

Nun findet aber tatsächlich häufig noch eine chemische Absorption statt, wenn Licht auf ein System auffällt, d. h. die Strahlung geht in chemische Energie über, die Strahlung leistet direkt Arbeit, ohne das Zwischenglied einer Temperaturerhöhung zu benutzen.

Dem durch Belichtung hervorgebrachten Einfluss nach können wir nun photochemische Reaktionen nach Helmholtz in zwei Klassen einteilen. Der ersten würden diejenigen Reaktionen zuzuteilen sein, die, durch die Strahlung direkt hervorgebracht, erzeugt werden, die ohne das Licht nicht vor sich gehen bei der Temperatur, auf der sich das System befindet. Es sind dies Reaktionen wie die Bildung von Ozon aus Sauerstoff

oder die Schwärzung von Chlorsilber u. a. m.[1]. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht niemals aus molekularem Sauerstoff ohne irgend welche sonstigen Beeinflussungen viel Ozon; wenn wir dagegen den Sauerstoff mit starkem ultraviolettem Licht bestimmter Schwingungszahl bestrahlen, so erhalten wir daraus reichliche Mengen von Ozon. Ebenso wird auch Chlorsilber nicht zerfallen bei gewöhnlicher Temperatur, selbst beim Kochen geht diese Zerlegung nicht vor sich, dagegen glatt bei der Belichtung. Beide Reaktionen vollziehen sich aber ohne das besondere Dazutreten von Licht ebenfalls bei sehr hoher Temperatur. Es spielt also bei dieser Klasse das Licht die Rolle, die sonst nur eine viel höhere Temperatur spielen würde, es erzeugt hier direkt eine Reaktion.

In der zweiten Klasse ruft eine Bestrahlung mit Licht lediglich eine Beschleunigung einer Reaktion insgesamt hervor, die schon an und für sich vor sich geht; das Licht wirkt hier also gerade so, wie auch eine geringe Erhöhung der Körpertemperatur auf das betreffende System wirkt. Das typische Beispiel dafür ist die Bildung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff, eine Reaktion, die sich bekanntlich sehr schnell im violetten Licht, dagegen kaum merkbar im roten Licht und im Dunkeln vollzieht. Immerhin tritt die Reaktion im roten Licht und im Dunkeln wenigstens ein, das violette Licht wirkt daher nur beschleunigend.

Man sieht nun jede Reaktion als die Summe zweier Einzelreaktionen an, der Reaktion und der Gegenreaktion; davon ist also die eine exotherm, die ihr entgegengesetzte endotherm. Gehen diese beiden reziproken Reaktionen mit messbarer Geschwindigkeit vor sich, so erhalten wir schliesslich einen Gleichgewichtszustand, d. h. in jedem Zeitteilchen ist der Umsatz der Reaktion gleich dem der Gegenreaktion. Ist nun eine der beiden

[1] H. Stobbe. Lieb.-Ann. 359. 1—48. H. Stobbe. Zeitschrift f. angew. Chemie 21. 9. p. 388 (1908).

Reaktionen lichtempfindlich, so tritt eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes ein, wie dies Luther und Weigert[1] an Anthracenlösungen bei konstanter Temperatur nachgewiesen haben.

Ordnen wir nun jeder Einzelreaktion ein Empfindlichkeitsspektrum zu, so ist der Fall denkbar, dass Licht einer bestimmten Schwingungszahl die eine Reaktion nicht oder nur sehr wenig beeinflusst, die reziproke dagegen in sehr hohem Masse.

## 2. Nachweis der theoretischen Möglichkeit photochemischer Verzögerung.

Es sei bei einem lichtempfindlichen Vorgange die

a) Photoreaktion endotherm und die
Gegenreaktion exotherm.

In diesem Fall, der dem oben angeführten Zerfall von Ag Cl und der Bildung von Ozon entspricht[2], leistet also das Licht i. allg. Arbeit. Diese Art einer Reaktion kommt seltener vor, überhaupt vollziehen sich ja endotherme Vorgänge nicht sehr häufig, wofür die theoretische Begründung in dem Nernst'schen Wärmetheorem zu erkennen ist.

Oder aber es ist die

b) Photoreaktion exotherm, die
Gegenreaktion endotherm.

Dies entspräche im allgemeinen einer Beschleunigung eines an und für sich schon von selbst verlaufenden Vorganges[3]. Dieser Typus ist häufig, da die meisten bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Reaktionen exotherm sind.

---

[1] Luther und Weigert, Ph. Ch. Zscht. 51.

[2] Ferner Zerfall von $PH_3$, $SO_2$, Polymerisation von Anthracen.

[3] Bildung von HCl, $COCl_2$, $CH_3Cl$, $SO_2Cl_2$, Zerfall von HI, $Cl_2O$, $ClO_2$, $N_3Cl$, $P_2H_4$.

Wird nun also bei einer Gesamtreaktion die Gegenreaktion beschleunigt durch das betreffende eingestrahlte Licht, während die Reaktion gar nicht oder wenig beeinflusst wird, so entspricht dies gegen Ende der Reaktion hin einer Verzögerung der Gesamtreaktion im Vergleich mit der Dunkelreaktion. Ist die Reaktion im Dunkeln verlaufen und wird dann am Schluss diejenige Lichtart eingestrahlt, die nur die Gegenreaktion begünstigt, so wird das Resultat eine Gleichgewichtsverschiebung zu Gunsten der Gegenreaktion sein.

Andererseits ist es aber auch denkbar, dass der eine Teil der Reaktion selbst durch Licht verzögert wird; vorausgesetzt, dass die Gegenreaktion von der betreffenden Wellenlänge nicht oder nur wenig beeinflusst wird, wird hier im Vergleich zur Dunkelreaktion eine Verzögerung von Anfang an stattfinden, natürlich auch am Ende eine Gleichgewichtsverschiebung. Diesen Vorgang ohne Zuhilfenahme von Zwischenreaktionen sich vorzustellen, bereitet aber Schwierigkeiten.

Eine dritte Möglichkeit wäre die, dass sich in dem System selbst unter dem Einflusse des Lichtes ein Katalysator bildet oder dass das Licht einen solchen zerstört. Dieser wird dann sowohl die Reaktion als auch die Gegenreaktion jeweils identisch beeinflussen müssen, sodass wir also sowohl eine katalytische Beschleunigung, als auch Verzögerung haben können. Nur wird bei allen Reaktionen, die katalytisch beeinflusst werden, eine Gleichgewichtsverschiebung nach dem zweiten Hauptsatz nicht eintreten, wenn wir nicht, was ja eventuell möglich wäre, annehmen wollen, dass das Endprodukt C sich mit einem der beiden reagierenden Stoffe A und B zu einer festen Verbindung $A + C$ oder $B + C$ unter dem Einfluss des Lichtes verbindet. Dann wäre natürlich eine Verschiebung des Gleichgewichtes vorhanden.

Ungeachtet dieser zweifellos zulässigen Überlegungen herrschte bisher die Ansicht, dass photochemische Ver-

zögerungen nicht vorkämen, und es wurden auch noch in allerletzter Zeit Zweifel geäussert an der Existenz von Verzögerung. Aus Luthers Ag Cl-Arbeit[1] und der von Luther und Weigert[2] gefundenen Gleichgewichtsverschiebung durch Licht bei der Dianthracenpolymerisation u. a. m. ergibt sich aber, dass die Möglichkeit, durch Licht eine Reaktionsverzögerung zu erhalten, wohl zu erwarten ist.

## 3. Frühere Versuche über Reaktionsverzögerung durch Licht.

### a) Chastaing's mit grosser Unsicherheit behaftete Versuche.

Versuche über Reaktionsverzögerung wurden schon im Jahre 1877 von Chastaing[3] gemacht; doch sind diese keineswegs einwandfrei. Schon die Temperaturen waren bei miteinander verglichenen Versuchen nicht gleich, sodass jedenfalls seine Versuche auf keine Weise für Reaktionsverzögerungen beweisend sein konnten. Er benutzte einseitig geschlossene Glasröhren, die er über einer Quecksilberfläche so aufstellte, dass in jedem Röhrchen ein Volumen Luft abgeschlossen war; es findet sich aber in seiner Arbeit keine Angabe darüber, ob das Volumen in den verglichenen Versuchsröhrchen dasselbe war. Denn bei den häufig nur geringen Unterschieden, die Belichtung mit verschiedenen Wellenlängen hervorruft, fällt ein solcher Fehler stark ins Gewicht.

Er bringt dann unten in das Röhrchen eine Schale mit der betreffenden Substanz, die er untersuchen will; die Schale steht auf dem Quecksilber, so dass also die Substanz nicht mit dem Quecksilber in Berührung kommt. Es wurde dafür gesorgt, dass die Oberfläche der sich

[1] Ztscht. phys. Chem. **30**, 628—680. (1899).
[2] Ztscht. phys. Chem. **51**, 297—328. (1905),
**53**, 387. (1905).
[3] Chastaing, Ann. chim. phys. (5) 9. 145. (1877).

oxydierenden Substanz tunlichst jeweils gleichgross war; die so vorbereiteten Gefässe setzte Chastaing dann an das Licht.

Um Licht von verschiedenen Schwingungszahlen zu erzeugen, wendete er gefärbte Gläser an, die er spektroskopisch prüfte. Man vermisst aber in seiner Arbeit Angaben, wie er die Dunkelreaktion vor sich gehen lässt, ob in einem lichtdicht gemachten Glasrohr oder ob in einem verdunkelten Teil des Zimmers. Ferner ist es bei seiner Versuchsanordnung höchst wesentlich, ob er die Versuche in direktem Sonnenlicht oder in diffusem Tageslicht gemacht hat; dies Moment wird aber nicht erwähnt.

Er kommt dann schliesslich zu folgenden Resultaten:

a) Wirkt Licht auf anorganische Körper, wie Salze, so hat Violett reduzierende, Rot oxydierende Eigenschaften, während die von Gelb und Grün in entsprechender Weise dazwischen liegen.

b) Organische Stoffe werden durch Violett oxydiert, durch Rot, wenn nicht reduziert, so doch nicht verändert.

c) Die Wirkung auf Gemische von organischen und anorganischen Stoffen ist gleich der Summe der Einzelwirkungen.

Mit Recht wurden diese Resultate bezweifelt[1] wegen der mangelhaften Methode.

Eine Hauptfehlerquelle der Chastaing'schen Versuche ist das Fehlen der Temperaturgleichheit in den verglichenen Versuchen. Denn da der Temperaturkoeffizient einer Reaktion im allgemeinen ziemlich hoch ist, ca. 2—4 für 10°, so bringt natürlich ein geringer Temperaturunterschied, wie er bei offenem Stehenlassen in einem Zimmer sicher auftrat, schon ganz bedeutende Fehlerquellen in den Versuch hinein; Fehlerquellen, die häufig die eigentlichen Versuchsresultate verdecken werden.

[1] Ostwald, Lehrb. d. Allg. Chem. 1903. II[1], p. 1085.

Einen weiteren Fehler führt Chastaing damit ein, dass er die Oberfläche der oxydablen Substanz nicht ausreichend kennt. Er arbeitet nicht immer mit Lösungen, sondern auch direkt mit festen Substanzen. Dabei fehlt ihm natürlich genauere Kenntnis der Oberfläche. Da aber die Oxydationsgeschwindigkeit in hohem Masse von der Grösse der Oberfläche abhängt (die Reaktion vollzieht sich hauptsächlich an der Oberfläche)[1], so kommt auch hierdurch ein unabschätzbarer Fehler in seine Resultate.

Chastaing ist der erste gewesen, der eine Reaktionsverzögerung durch Bestrahlung des Systems nachgewiesen hat, doch wurde, wie wir sahen, mit einigem Recht, seinen Versuchen kein Glaube beigemessen, auch wurden sie nicht von anderer Seite wiederholt.

b) Ritter's Versuche (Deutung unrichtig).

Schon im Anfange des vorigen Jahrhunderts hatte sich Ritter[2] mit der Untersuchung von Reaktionen, die im Licht vor sich gingen, befasst. Er liess Licht auf feuchtes Chlorsilber fallen. Chlorsilber, das vorher in einer Reibschale im vollen Sonnenlichte zerrieben wurde, sich also vollständig geschwärzt hatte, rieb er mit Wasser zu einem dicken Brei an und liess dann auf eine dünne, auf eine Glastafel ausgebreitete Schicht desselben Sonnenlicht wirken. Er beobachtete dabei, dass die Oberfläche sich nicht änderte, dass dagegen in den unteren Schichten wieder weisses Chlorsilber sich bildete. Er nahm nun an, dass in den oberen Schichten die kurzwelligen Strahlen absorbiert würden, dass daher die untern nur von den langwelligen getroffen würden. Eine besondere Wirkung schiebt er dann noch der in der Schicht vorhandenen Feuchtigkeit zu; er schreibt: Es

[1] Theorie d. Reakt.-Geschw. in heterogenen Systemen (Nernst-Brunner.)

[2] J. Ritter, Gehlen's Journal (1806).

scheint, dass das Sonnenlicht jedesmal, wenn es feuchte Körper trifft, eine Wasserzersetzung bewirke, deren Hydrogen an dem Ort, wo die brechbareren Strahlen, deren Oxygen aber da, wo die minder brechbareren Strahlen absorbiert werden, auftritt; jenes bewirkt Reduktion, dieses Oxydation.

Ritter sucht also hier den Einfluss des Lichtes durch die Annahme der Spaltung des Wassermoleküls zu erklären, also entsprechend der neuen Theorie der Elektrolyse durch Teilung in $H^{\cdot}$ und $OH'$ Ionen, wobei $H^{\cdot}$ positiv, $OH'$ negativ geladen ist. Offenbar handelt es sich bei Ritter's Versuchen um eine Diffusion des in der belichteten Schicht abgespaltenen Chlors in die darunter liegende dunkle Schicht, wo also Bleichung stattfinden muss. Eine Polarität der violetten bezw. roten Lichtwirkung wird so nur vorgetäuscht. Doch scheint in der Betonung der Mitwirkung der Wasserspaltungsstücke etwas Berechtigtes zu liegen, wie wir später sehen werden.

Polarer Einfluss von Rot und Violett derart, dass das eine generell vor allem oxydierend, das andere reduzierend wirkt, ist also bei chemischen Reaktionen nicht bekannt, wohl aber werden lichtelektrische Erscheinungen durch Belichtung in diesem Sinne hervorgebracht.

### c) Lichtelektrische Vorgänge.

1. Wenn man eine Zinkplatte mit dem negativen Pol eines Induktoriums verbindet und die Funkenstrecke so einstellt, dass eben noch Funken überspringen, so hört der Funkenausgleich sofort auf, wenn auf die Zinkplatte ultraviolettes Licht auffällt. (Hallwachs-Effekt[1]); war eine solche isoliert stehende Platte anfangs überhaupt nicht geladen, so wird sie nach der Bestrahlung positiv elektrisch. Beleuchtet man die Zinkplatte mit Licht anderer Wellenlängen, so wird kein Einfluss

[1] Hallwachs, Wied. Ann. 32. 1888.

bemerkbar. Anders aber verhalten sich andere Metalle und zwar konnten Elster und Geitel[1] zeigen, dass der Hallwachs-Effekt mit um so längerwelligem Licht erzeugt werden kann, je elektropositiver das betreffende Metall ist. Z. B. wird eine Platte von Kalium schon durch das Licht einer gewöhnlichen Petroleumlampe entladen, Rubidium schon durch dunkelrotes Licht. Elster und Geitel ordnen die Metalle inbezug auf ihre Fähigkeit, negative Elektrizität zu entladen, in folgende Reihe:

Zn, Mg, Li, Na, K, Rb.

2. Wirkung von Licht auf elektromotorische Kräfte untersuchte Bose[2]. Er studierte die elektromotorische Kraft Grove'scher Gasketten und fand diese in hohem Masse abhängig von dem darauf fallenden Tageslicht. Die elektromotorische Kraft fiel tagsüber ab, um sich dann nachts wieder zu erholen. Als Elektroden dienten zwei Feingoldplatten, als Elekrolyt verdünnte Schwefelsäure. Der Sitz der Lichtempfindlichkeit war, wie Bose feststellen konnte, an der Sauerstoffelektrode, also an der Goldanode. Die E.-K. erwies sich nun in folgender Weise abhängig von der Wellenlänge; Violett erzeugt die am stärksten abfallende Wirkung; die E.-K. der Gaskette stieg dann mit grösserer Wellenlänge, und bei der Na-Linie war die Wirkung gleich Null. Bestrahlen der Anode mit Rot oder Infrarot steigerte die E.-K. in hohem Masse. Nach diesen Untersuchungen fände also eine Polarität statt zwischen der Wirkung von roten und violetten Strahlen, doch findet dies nur bei Goldelektroden statt; Kochan will diese Frage noch in einer weiteren Arbeit zu lösen versuchen, doch ist diese bis jetzt noch nicht erschienen.

3. Phosphorescenzauslöschung.

Eine „polare“ Lichtwirkung konnte auch E. Bec-

[1] Elster und Geitel, Wied. Ann. 52 (1894), 55 (1895).
[2] Bose und Kochan, Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 38, p. 28.

querel nachweisen. Schon früher hatte Seebeck[1] darauf hingewiesen, dass je nach der Farbe die Einwirkung des Lichtes auf phosphoreszierende Körper eine verschiedene, ja sogar direkt entgegengesetzte sein kann. Becquerel verfolgte diese Erscheinung weiter; er schreibt[2]: In den ersten Augenblicken der Wirkung der roten, orangefarbenen und gelben Strahlen glänzen die phosphoreszierenden Sulfide zunächst auf; dann hört das Leuchten ganz auf. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Teil der Strahlung sie zerstört nach Art der Wärme. Da die phosphoreszierenden Körper, nachdem sie der Strahlung ausgesetzt worden, nur eine bestimmte Summe von Licht wiederzugeben fähig sind, so würden die weniger brechbaren Strahlen hiernach zu einer schnelleren Lichtverausgabung Veranlassung geben, und wenn die Substanzen alles Licht ausgesandt haben, das sie hervorbringen können, so müssten sie aufhören zu leuchten.

Die Versuche wurden dann später von Draper[3], Lommel[4] und in neuerer Zeit auch von Dahms[5] fortgesetzt. Letzterer kam zu dem Resultat, dass ein prinzipieller Unterschied zwischen Phosphorescenz erregenden und vermindernden Strahlen nicht besteht. Denn die erregenden Strahlen vermögen unter den geeigneten Bedingungen auch auslöschende Wirkungen hervorzurufen. Dahms nimmt folgendes an: Wenn Strahlen von bestimmter Wellenlänge und bestimmter Intensität auf einen phosphorescenzfähigen Körper treffen, so stellt sich ein bestimmtes Strahlungsgleichgewicht her zwischen der auffallenden Strahlung einerseits und

---

[1] J. W. Goethe: Zur Farbenlehre III. Abt. p. 55; ferner J. W. Ritter (Gehlen 6. p. 633).

[2] E. Becquerel, La lumière I p. 32, Anm. (1867).

[3] J. W. Draper, Phil. Mag. (5) 11. p. 160.

[4] E. Lommel, Wied. Ann. 40. p. 681.

[5] A. Dahms, Annal. d. Phys. Bd. 13. 1904. p. 425.

der Phosphorescenzstrahlung andererseits, welches nur abhängt von der Intensität der Strahlung bei ungeänderter Temperatur und Wellenlänge. Diese Intensität der Strahlung ist bestimmend für die Geschwindigkeit, mit welcher dieser Endzustand sich herstellt. Ist nun diese Geschwindigkeit gross und diejenige des Abklingens der Phosphorescenz klein, so beobachtet man, dass Strahlen, die an sich die Phosphorescenz zu erregen imstande sind, auf den erregten Körper eine Phosphorescenz vermindernde Wirkung ausüben.

In neuester Zeit sind von Nichols und Merrit[1] Versuche über den Einfluss roter und infraroter Strahlen auf die Photoluminescenz der Sidotblende gemacht worden. Die Verfasser haben hier die Beobachtung gemacht, dass das Abklingen der Erregung bei einer Wellenlänge von 0,445 $\mu$ durch Infrarot und Rot verzögert, dagegen bei 0,51 $\mu$ erst verzögert, dann beschleunigt wird; sie halten es für möglich, dass das Abklingen des grünen Bandes bei 0,51 $\mu$ beschleunigt, bei 0,45 $\mu$ verzögert wird. Dies wäre also eine direkt „polare“ Wirkung des Lichtes. Ob wir die Phosphorescenzphänomene den photochemischen Vorgängen beiordnen dürfen, erscheint fraglich. Die Heterogenität der Leuchtsteine erschwert auch einfache Deutung der Phänomene sehr, doch dürfte die Analogie hier immerhin von Interesse sein.

4. Rayons excitateurs und rayons continuateurs.

Die Wirkung von Vorbelichtung ist auch bei andern photochemischen Prozessen wichtig. Becquerel[2] konnte mit dem von ihm konstruierten Aktinometer (2 jodierte Silberplatten in verd. Schwefelsäure) zeigen, dass auch das Licht hier je nach der Vorbelichtung eine ver-

[1] E. L. Nichols und E. Merrit, Phys. rev. 25. p. 362. (1907).

[2] Becquerel, La lumière Bd. 2. p. 121.

schiedene Wirkung ausübt. Wenn er auf die Platte die Farben des Spektrums wirken liess, so fand er, mit Rot anfangend, dass die Erregung eines Stromes ungefähr bei der F-Linie anfing, das Maximum der Wirkung zwischen der G- und H-Linie lag; alsdann nahm dasselbe gegen das Ultraviolett hin wieder ab. Fing er dagegen mit dem ultravioletten Teil an, so erhielt er noch bei der E-Linie eine deutliche Wirkung. Becquerel nahm an, dass durch die Wirkung der stärker brechbaren Strahlen das Jodsilber für die weniger brechbaren sensibiliert werde; er nannte dementsprechend letztere „rayons continuateurs“, erstere „rayons excitateurs“.

Bis jetzt sind also schon eine ganze Reihe von Vorgängen bekannt, bei denen rotes und violettes Licht eine entgegengesetzte oder, wie bei den letzterwähnten Versuchen, qualitativ verschiedene Wirkung besitzt, doch fehlte die Kenntnis einer solchen Wirkung auf rein chemische Reaktionen. Dies zu untersuchen ist die Absicht gewesen, in der die vorliegende Arbeit unternommen wurde.

# Experimenteller Teil.

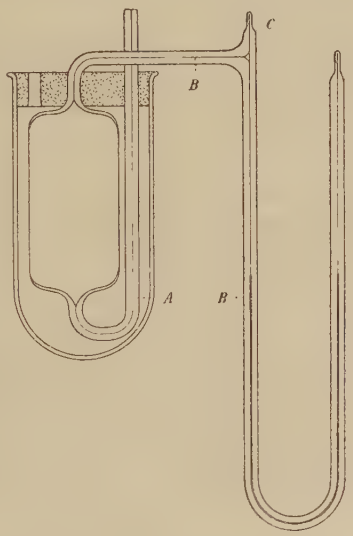
Der Einfluss, den das Licht auf ein System ausübt, wurde zunächst an Oxydationsprozessen studiert, und zwar an solchen, die unter der Mitwirkung von molekularem Sauerstoff vor sich gehen. Diese Systeme wurden deshalb gewählt, weil es so möglich war, mit Hilfe einer und derselben — manometrischen — Apparatur binnen kurzem relativ viele und bis zu einem gewissen Grade (weil die eine Komponente $O_2$ dieselbe blieb) vergleichbare Resultate zu erhalten. Auch wirkte dabei mit, dass „polare" Wirkung eben in der oxydierenden bezw. reduzierenden Wirkung von Rot und Violett angeblich bestehen sollte. Dann wurde die Reaktion $CO + Br_2 = COBr_2$ untersucht. Da dies alles mehrphasige und teilweise auch optisch sehr inhomogene Systeme waren, die kinetisch schwer zu untersuchen sind, so wurde dann noch nach einphasigen Reaktionen in farblosen Systemen gesucht und als solche die Reaktionen zwischen Monobrombernsteinsäure und Natronlauge, die Inversion des Rohrzuckers und zuletzt die schon so oft in anderer Beziehung untersuchte Verseifung von Aethylessigester gefunden und im Licht verschiedener Wellenlängen untersucht. Auch hier zeigte sich ein bemerkbarer Einfluss der Strahlen verschiedener Brechbarkeit, besonders bei der letzten Reaktion.

## I. Versuche an mehrphasigen Systemen.

### a) Prinzip der Methode.

Will man die Wirkung der verschiedenen Farben in Oxydationsprozessen mit 2 Phasen, Flüssigkeit und Gas untersuchen, so sind zwei Methoden möglich, erstens

eine titrimetrische und zweitens mittelst der Messung der Druckabnahme. Letztere ist bequemer und auch besser, da dabei das Flüssigkeitsvolumen während der Reaktion durch entnommene Proben nicht verringert zu werden braucht, wie im ersten Fall. Vergleicht man jedoch die Druckabnahmen, so ist es in erster Linie nötig, dass in den verglichenen Systemen die gleiche Temperatur herrscht. Denn bei dem hohen Ausdehnungskoeffizienten der Gase wird eine geringe Temperaturdifferenz schon einen merklichen Druckunterschied verursachen und dadurch einen falschen Schluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bedingen. Ferner muss die Oberfläche, an der sich die Reaktion doch hauptsächlich vollzieht, möglichst gleiche Grösse besitzen, und die miteinander reagierenden Mengen müssen einander möglichst gleich sein.




b) Apparat.

Diesen Bedingungen wurde in folgender Weise genügt: An eine Pipette war oben und unten je ein Kapillarrohr angesetzt; das untere (A) dient zum Durchleiten des Sauerstoffs und zum Einfüllen der oxydablen Lösung. Die obere Kapillare (B) führt an ein Manometerrohr. Der Inhalt des gesamten Gefässes war 100 ccm, die gleiche Weite wurde bei einem verwendeten Satz solcher Pipetten (5 Stück: dunkel, rot, gelb, grün, violett) dadurch zu erreichen gesucht, dass dieselben alle aus ein und demselben Glasrohr gefertigt waren, dessen lichte

Weite am Anfang und am Ende gemessen und als konstant gefunden wurde. Die angesetzten Kapillaren hatten eine Weite von 0,2 mm. Bei den Versuchen waren die Pipetten und das Einfüllrohr umgeben von einem Glasmantel, einem weiten unten zugeschmolzenen Rohr; am andern Ende war es durch einen Kautschukstopfen verschlossen. Dieser hatte drei Öffnungen, zwei für die beiden Kapillaren A und B, durch die dritte weitere Öffnung konnte man ein Thermometer in den die Pipette zunächst umgebenden Raum einführen, um darin eine genaue Temperaturkontrolle ausüben zu können; ferner diente die letztere Öffnung zum Einfüllen der Farblösung. Der Zwischenraum zwischen Pipette und Glasmantel war ausgefüllt mit dem betr. Farbfilter; diese waren für die verschiedenen Farben folgendermassen zusammengesetzt:

c) Farbfilter.

1. Zuerst wurde versucht, den Rotfilter durch Lösungen von organischen Farbstoffen zu bereiten; doch erwies sich dieses bald aus später angeführten Gründen als unvorteilhaft. Dann wurde ein Mantel aus Goldrubinglas benützt, der unten zugeschmolzen war. Da er sich dabei an den so stark erwärmten Stellen etwas aufhellte, so wurden alle diese Stellen durch Überstreichen mit Asphaltlack lichtdicht gemacht. Dieses Goldrubinglas lässt nur rotes und orangefarbenes Licht durch; um letzteres zu entfernen, wurde der Mantel mit einer 1,42%igen wässerigen Lösung von Kaliumchromoxalat gefüllt. Die Schichtdicke zwischen Mantel und Pipette betrug etwa $^1/_2$ cm. Durchlässigkeit von 770—690 $\mu\mu$.

2. Gelb: Der Gelbfilter war eine Auflösung von 50 g Nickelchlorür und 10 g Eisenchlorid in 200 ccm kaltem Wasser. Nach dem Lösen wurde die Lösung mit 20 ccm flüssigen Broms versetzt, um sie ständig mit Brom gesättigt zu erhalten. Da Brom aber die Kaut-

schukstopfen sehr heftig angreift, so wurde gerade für die Gelbversuche die Pipette mit dem Glasmantel fest verschmolzen. Schichtdicke: 0,7 cm. Durchlässigkeit von 660—531 $\mu\mu$.

3. Grünfilter: Es wurden 50 g Nickelchlorür in 300 ccm 95%igem Alkohol unter Erwärmen gelöst, und dann 50 g Kobaltchlorür zugefügt. Die Lösung, die eine blaugrüne Farbe zeigte, nahm dann nach Zufügen von 2 g Fluorescëin eine schöne grüne Farbe an; da sie aber zu intensiv gefärbt war, so wurde sie auf 1,2 l mit 95%igem Alkohol verdünnt. Schichtdicke wie oben. Durchlässigkeit von 558—500 $\mu\mu$.

4. Als Filter für das violette Licht diente eine alkoholische Lösung von Methylviolett unter Zusatz von 5% Chinin zur vollständigen Absorption von Ultraviolett. Schichtdicke wie oben. Durchlässigkeit von 780—686 $\mu\mu$, 490—415 $\mu\mu$.

5. Für den Dunkel-Versuch wurden die Pipetten einfach mit einem Stopfen in einen unten verschlossenen Mantel aus Zinkblech eingesetzt, der innen schwarz lackiert und mit Wasser gefüllt war.

Die so präparierten 5 Reaktionsgefässe wurden dann in eine mit Wasser gefüllte Glaswanne eingesetzt, die in der Nähe des Fensters stand; das Wasser wurde von Zeit zu Zeit umgerührt und dadurch eine bis zu $^1/_{10}{}^0$ gehende Gleichheit in den an den verschiedenen Pipetten gleichzeitig abgelesenen Temperaturen erzielt.

### d) Ausführung der Versuche.

Wenn nun ein Versuch angesetzt werden sollte, so wurden zunächst die Pipetten auf das sorgfältigste gereinigt. Es wurde konz. Königswasser durch dieselben hindurch gesaugt, dann mit Wasser nachgespült und schliesslich wurden sie mit Alkohol und durchgesaugter Luft getrocknet. Von Zeit zu Zeit wurden die Pipetten mit

einer Lösung von Kaliumbichromat in konz. Schwefelsäure gefüllt und 24 Stunden liegen gelassen, dann mit Wasser nachgespült und wieder in der obenbeschriebenen Weise mit Alkohol getrocknet.

Dann wurden die Pipetten in die Glasmäntel eingesetzt und die Farbfilter eingefüllt. Da hauptsächlich der violette Filter sehr rasch ausbleichte, so wurde für den Violettversuch jedesmal ein neuer Filter benutzt; für die andern Farben wurde er von Zeit zu Zeit erneuert.

Nachdem nun die einzelnen Gefässe in der Glaswanne senkrecht aufgestellt waren, wurde in die Manometerkapillare Quecksilber eingefüllt. Die luftfreie Einfüllung desselben machte Schwierigkeiten, doch gelang es schliesslich dadurch, dass man durch das offene Ende von B und durch C (s. o.) eine dünne Kapillare, wie man solche durch rasches Ausziehen einer gewöhnlichen Glasröhre leicht erhält, in das Quecksilber einführte; durch dieselbe konnten die Luftblasen dann leicht entweichen.

Es wurde dann das offene Ende von B oberhalb des Manometers abgeschmolzen. Nun verband man das Ende A der einen Pipette mit dem Ansatzrohr C der nächsten, das auf der einen Seite übrig bleibende Stückchen C mit der Saugpumpe und das auf der andern Seite noch übrige Stückchen A mit einem 25 Liter haltenden Gasometer, der mit Sauerstoff gefüllt war.

Es wurde die Saugpumpe in Tätigkeit gesetzt und bis auf 20—25 mm evakuiert, dann die Saugpumpe durch einen eingeschalteten Glashahn abgeschlossen und gleichzeitig der Gasometerhahn geöffnet, sodass also der Sauerstoff möglichst rasch einströmte. Es strömte ein halber Liter ($5 \times 100$ ccm) $O_2$ ein und wurde dann der Rest, ca. 24 l in langsamem Strome (2—3 Blasen pro sec.) durch sämtliche Pipetten hindurchgeleitet.

War nahezu alles Gas hindurchgeleitet, so wurde die Sauerstoffzuleitung schnell umgeschaltet, d. h. der

Sauerstoff trat jetzt jeweils durch die Kapillaransätze C in die Pipetten ein. Dann wurde zunächst auf das letzte Einfüllrohr A eine mit eingeschliffenem Glashahn versehene Pipette mit einem frischen Gummischlauch aufgesetzt und einige Blasen $O_2$ wieder hindurch gelassen, um dadurch zu erreichen, dass aller Raum unterhalb des Kapillarhahnes der Pipette mit $O_2$ gefüllt war. Der Hahn wurde dann geschlossen, der Schlauch, der die Ansatzkapillare C des letzten mit der Einfüllkapillare A des vorletzten verband, entfernt, und das erste Reaktionsgefäss war fertig zum Versuch. Ebenso wurden die andern Pipetten behandelt.

Nun wurden die Hahnpipetten schnell mit der oxydablen Lösung gefüllt und alle 5 Hähne gleichzeitig geöffnet. Sowie die Lösung in die Reaktionsgefässe eingeflossen war, wurden die Hähne geschlossen und die Ansatzkapillaren abgeschmolzen. Ebenso wurde das Einfüllrohr unterhalb des Schlauches vorsichtig bei geschlossenem Hahn abgeschmolzen. Der ganze Einfüllprozess vom Moment des Einströmens der Flüssigkeit bis zum fertigen Einschmelzen nahm etwa 5 Minuten in Anpruch Hiernach wurden noch die vorher zum Evakuieren zugeschmolzenen Enden von B oberhalb des Quecksilbers wieder geöffnet, sodass also jetzt nach dem Unterschied der Hg-Oberflächen der im Innern herrschende Druck abgelesen und damit die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden konnte. Es erübrigt noch zu sagen, dass im Moment des Einfüllens die Temperatur der Gefässe und der jeweilige Barometerstand abgelesen wurde.

### e) Diskussion der Vorteile und der Notwendigkeit dieser Versuchsanordnung.

Man könnte nun dieser Anordnung der Apparate leicht vorwerfen, dass sie ungenau und die Versuche nur qualitativer Natur seien; und doch ist dies diejenige Anordnung, die sich als die beste erwiesen hat.

Zunächst wäre noch die eine Verbesserung möglich, dass die Versuche in einem Thermostaten vorgenommen würden. Doch ist dies mit vielen Unbequemlichkeiten verbunden, da doch die meisten Versuche mehrere Tage, häufig sogar 1—2 Wochen in Anspruch nahmen. Schliesslich ist eine solche Temperaturkonstanz nicht unbedingt nötig, da es ja bei den Versuchen nur auf das Verhältnis der Wirkung verschiedener Wellenlängen untereinander und gegen Dunkel ankommt, und die Temperatur in den verglichenen Systemen, wenn auch nicht konstant, so doch dieselbe war. Freilich für die späteren kinetischen Versuche war eine Temperaturkonstanz unbedingtes Erfordernis.

Ferner ist Voraussetzung bei den Pipettenversuchen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit bei allen Gefässen dieselbe sei, oder aber ihre event. Verschiedenheit nur von der Wirkung des Lichtes selbst herrührt. Dafür ist wiederum Bedingung, dass die innere Reibung der Flüssigkeit in den verschiedenen Gefässen, die Form der Gefässe und die Oberfläche, an der sich die Reaktion ja hauptsächlich vollzieht, dieselbe und von derselben Grösse seien. Diesen Bedingungen wurde, wie schon oben erwähnt, genügt. Um die Diffusion auch durch Erschütterungen nicht zu beeinflussen, wurde versucht, den gesamten Apparat an einem Ort möglichst frei von Erschütterungen aufzustellen. Dass dies gelungen ist, beweist die überall gelungene Reproduzierbarkeit der Versuche, was ja bei der Annahme von Erschütterungen schwer denkbar wäre.

Noch eine Methode wäre möglich, um die Reaktionsgeschwindigkeit durch Druckabnahme zu messen, nämlich durch Schütteln des Reaktionsgefässes; dadurch würde man, vorausgesetzt, dass die Schüttelgeschwindigkeit gross genug wäre, unabhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit werden, und dies wäre ein grosser Vorteil. Denn die Diffusion lässt sich rechnerisch schwer

oder gar nicht in die kinetische Gleichung einführen, da die Vorgänge zu kompliziert und vor allem die Diffusionskonstanten vorerst unbekannt sind. Aber andererseits hätte ein Schüttelversuch den grossen Nachteil, dass die Reaktion nicht nur an der belichteten Oberfläche, sondern auch im Innern der Flüssigkeit in hohem Masse vor sich geht. Da aber die meisten der untersuchten Systeme nicht farblos, sondern zum Teil sogar sehr stark gefärbt waren, so hätte also nicht an allen Punkten, an denen eine Reaktion vor sich ging, Strahlung geherrscht, ja es wäre sogar der weitaus grösste Teil der Reaktion an unbelichteten Stellen abgelaufen, und damit wäre der eigentliche Zweck der Untersuchung beeinträchtigt worden. Es haben Schüttelversuche dann auch in der Tat bei fast allen der nachfolgend untersuchten Systeme gar keine Lichtempfindlichkeit nachweisen lassen. Als Untersuchungsmethode wurde daher diejenige, welche die Diffusion ganz benutzt, bevorzugt.

Was nun noch die Helligkeit der Farbfilter betrifft, so ist diese für das Auge möglichst gleich gemacht worden; es herrscht also dieselbe Durchsichtigkeit in den verschiedenen Lösungen.

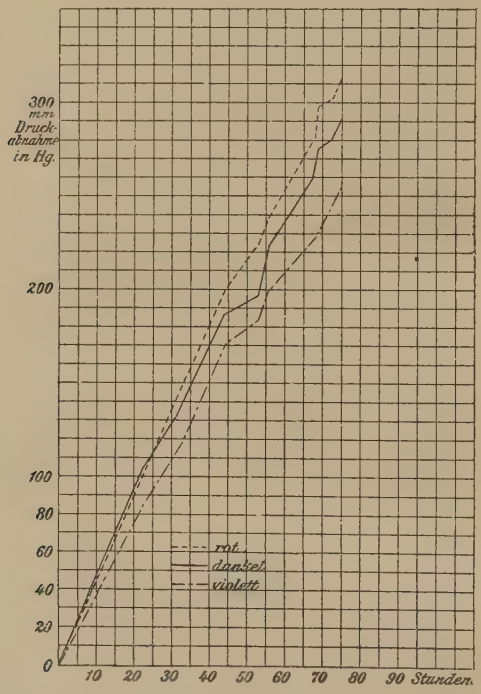
### f) Ergebnisse der Pipetten-Versuche.

#### I. Oxydation von $Na_2S$-Lösungen.

Nachdem in oben beschriebener Weise die Pipetten mit gasförmigem Sauerstoff durch längeres Hindurchleiten gefüllt waren, wurde in der gleichfalls oben beschriebenen Weise die oxydable Lösung, eine 1,236-n Natriumsulfidlösung, eingefüllt und zwar in jede Pipette 20 ccm. Verwendet waren bei diesem Versuch 2 Licht- und 1 Dunkelpipette. Es diente als Lichtfilter für rot eine Farblösung von 0,4 g Rose-bengale, 0,4 g Orange II und 0,3 g Naphtolgelb, gelöst in 240 ccm Wasser. Für den Violettfilter wurde eine wässerige Kristall-

violettlösung verwendet, während das Gefäss, in dem die Dunkelreaktion vor sich gehen sollte, von innen geschwärztem Staniol eng umschlossen war.

Eingefüllt wurde bei einer Temperatur von 22,6° C und 750 mm Barometerstand. Es ergaben sich folgende




Kurven des $Na_2S$-Versuches (Tab. 1).

Ablesungen, die alle auf eine mittlere Temperatur von 23,05° C umgerechnet sind. Zu bemerken ist bei der folgenden Tabelle die anfängliche Verzögerung der Reaktion durch rotes Licht und die bald darauf folgende Beschleunigung durch dieselbe Lichtart; diese Erscheinung ist vielleicht ein Versuchsfehler.

Tabelle I.

| | v. | d. | r. |
|---|---|---|---|
| 3. Juli $11^{40}$ v. | — | — | — |
| 4. Juli 10 v. | 94 | 104 | 102 |
| $7^{25}$ n. | 114 | 131 | 140 |
| 5. Juli $8^{25}$ v. | 172 | 187 | 199 |
| $5^{05}$ n. | 184 | 197 | 224 |
| $8^{08}$ n. | 200 | 224 | 240 |
| 6. Juli $7^{45}$ v. | 228 | 260 | 282 |
| $9^{45}$ v. | 236 | 276 | 298 |
| $2^{15}$ n. | 256 | 292 | 312 |

Die Gefässe wurden dann gereinigt und für den Parallelversuch gerichtet, der mit denselben Farblösungen und einer 1,297 n-$Na_2$ S-Lösung angesetzt wurde. Auch hier sind die Daten wieder reduziert auf eine Mitteltemperatur von 18,97° C.

Tabelle II.

| | v. | d. | r. |
|---|---|---|---|
| 12. Juli 5 n. | — | — | — |
| 13. Juli $8^{20}$ v. | 67 | 99 | 92 |
| 11 v. | 67 | 109 | 97 |
| $5^{30}$ n. | 82 | 132 | 119 |
| 14. Juli $8^{30}$ v. | 112 | 176 | 157 |
| 1 n. | 119 | 186 | 166 |
| $5^{45}$ n. | 143 | 223 | 205 |
| 15. Juli 9 v. | 161 | 250 | 229 |
| $2^{45}$ n. | 170 | 259 | 237 |
| 16. Juli $8^{45}$ v. | 211 | 321 | 293 |

Diese Verzögerung im roten Licht war auffällig; doch fand sich hierfür eine Erklärung. Da nämlich für diesen zweiten Versuch derselbe rote Filter benutzt wurde wie früher, und dieser die ganze Zwischenzeit im Licht

teilweise sogar in direktem Sonnenlichte gestanden hatte, so liegt der Unterschied wohl deshalb in umgekehrter Richtung als vorher, weil die gelben Bestandteile des Filters ausgebleicht sind, sodass also dieser teilweise wie ein violetter Filter wirkte.

Es wurde nun für alle folgenden Rotversuche als Lichtfilter ein Mantel aus Goldrubinglas, unten zugeschmolzen, verwendet, wie solche auch in der Photographie gebraucht werden. Dieser war gefüllt mit einer Kaliumchromoxalatlösung (s. o.). Mit dieser Umänderung und einem frischen Violettfilter wurde dann der Versuch wiederholt mit folgendem Resultat:

Tabelle III.

| | | v. | d. | r. |
|---|---|---|---|---|
| 17. Juli | $5^{45}$ n. | — | — | — |
| | $7^{50}$ n. | 18 | 46 | 45,5 |
| 18. Juli | $8^{15}$ v. | 58 | 101 | 135 |
| | $11^{30}$ v. | 65 | 107 | 150 |
| | $2^{45}$ n. | 77 | 121 | 166 |
| | $8^{45}$ n. | 100 | 159 | 208 |
| 19. Juli | $8^{20}$ v. | 146 | 201 | 278 |
| | $1^{15}$ n. | 159 | 218 | 295 |
| | 6 n. | 162 | 229 | 302 |
| 20. Juli | $12^{45}$ n. | 227 | 285 | — |

Mitteltemperatur: 28,5° C.

Also hier verzögert das rote Licht anfänglich, um dann stark beschleunigend zu wirken, während violett die ganze Reaktionsgeschwindigkeit von Anfang an verringert.

Die Reaktion $Na_2 S + O_2$ wurde späterhin von Trautz[1] noch eingehender untersucht. Er schüttelte $Na_2 S$-Lösungen mit Sauerstoff im Thermostaten — einer der ganz wenigen Fälle, wo infolge geringer optischer

[1] M. Trautz, Ztschr. f. Elektrochemie, 33 (1907).

Absorption die Schüttelmethode möglich ist — und mass die Oxydationsgeschwindigkeit manometrisch an der Abnahme des Sauerstoffdruckes. Er fand, dass bei einer Temperatur von 15° C das rote Licht im Vergleich zum dunkeln die Reaktion beschleunigte und zwar um ca. $^5/_4$, dass dagegen bei 25° C die Reaktion im roten Licht langsamer vor sich ging als im dunkeln, was vielleicht zur Erklärung der anfänglichen Verzögerung (s. o.) beizuziehen wäre. Als Lichtquelle diente hier Auerlicht, als Lichtfilter dunkelster Miethe'scher Rotfilter, Paraffinöl und Wasser.

Die Oxydation von $Na_2S$ verläuft schwach autokatalytisch, wie aus den von Trautz gegebenen Kurven ersichtlich ist. An eine kinetische Berechnung ist nicht zu denken, da die Dissoziationsverhältnisse unbekannt, die Mannigfaltigkeit der Thionsäuren enorm und für die benutzten Konzentrationen das Massenwirkungsgesetz nach den Erfahrungen von K. Th. Volkmann[1] wohl kaum noch gültig ist. Ferner ist ja die Hydrolyse des Sulfids sehr erheblich; die Lösung riecht schwach nach Schwefelwasserstoff.

Einigermassen merkwürdig bleibt die nicht unbeträchtliche Lichtempfindlichkeit deshalb, weil die Lösung weder im Rot, noch im Violett auch in dickeren Schichten einigermassen merkliche Absorption aufweist. Doch ist kein Zweifel, dass entsprechend dem Grotthus'schen Gesetze hier doch Absorptionsgebiete liegen müssen.

Die Resultate stimmen hier überein mit den Chastaing'schen (s. o.). Bei späteren ist das oft nicht der Fall.

### II. Oxydation von $Cu_2Cl_2$-Lösung.

Weiter wurde untersucht die Oxydationsgeschwindigkeit von Kupferchlorür und zwar in ammoniakalischer und salzsaurer Lösung.

[1] M. Trautz u. K. Th. Volkmann, Ztschr. phys. Chem. LXIV, 1 (1908).

Die Gefässe waren auf das sorgfältigste gereinigt und mit Sauerstoff gefüllt. Die oxydable Lösung war bereitet, indem 50 g $Cu_2 Cl_2$ in 300 ccm $NH_4 OH$ vom spezifischen Gewicht 0,957 gelöst wurden unter Hinzufügen von 100 g $NH_4Cl$. Diese Lösung wurde dann auf 1000 ccm verdünnt und davon je 20 ccm zur Oxydation in die Pipetten eingefüllt.

Die Temperatur änderte sich bei der kurzen Dauer des Versuches kaum; sie betrug 33,3° C am Anfang und 34,15° C am Ende des Versuches. Die Daten sind reduziert auf die Mitteltemperatur von 33,72° C.

Tabelle IV.

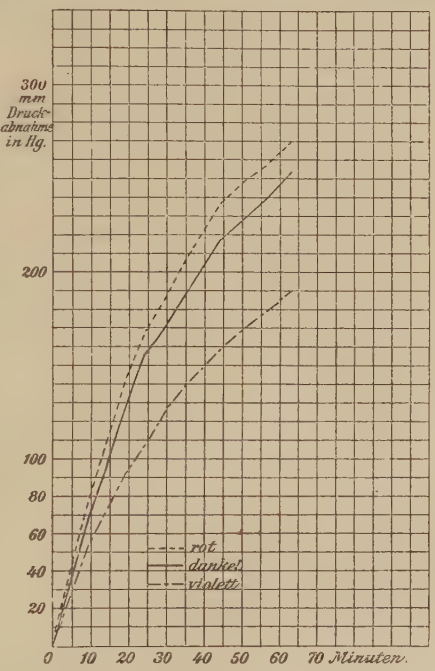
| | v. | d. | r. |
|---|---|---|---|
| 19. Juli $5^{16}$ n. | — | — | — |
| $5^{25}$ n. | 54 | 68 | 76 |
| $5^{30}$ n. | 72 | 96 | 108 |
| $5^{40}$ n. | 108 | 156 | 168 |
| $5^{56}$ n. | 150 | 204 | 223 |
| $6^{07}$ n. | 171 | 230 | 250 |
| $6^{18}$ n. | 190 | 254 | 270 |

Wir haben also auch hier eine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch violettes Licht, während andererseits dem roten Licht eine beschleunigende Wirkung zukommt.

Schwierigkeiten bietet bei allen diesen Kupferchlorür-Versuchen die überaus leichte Oxydierbarkeit des $Cu_2 Cl_2$ in ammoniakalischer Lösung. Denn während des Einfüllens und Zuschmelzens oxydierte sich schon eine merkliche Menge. Daher sind die Zeiten so abgelesen, dass, wenn z. B. in dem roten Gefäss die Lösung $5^{25}$ h eingefüllt und abgeschlossen war, dann erst mit der Füllung des nächsten Gefässes begonnen wurde um $5^{27}$ h; dann ist aber auch die Ablesung nicht $5^{30}$ h, sondern erst $5^{32}$ h gemacht worden u. s. f. Es ist

dies eine kleine Korrektion, wie sie öfters gemacht worden ist, ohne dass sie in vorliegender Arbeit jedesmal besonders angegeben wurde. Überhaupt sind alle die hier angeführten Versuche mit der grössten Sorgfalt gemacht worden, wie ja Sauberkeit und exaktes Arbeiten die Hauptbedingung zum Gelingen derselben ist.

Mit derselben Lösung wurde dann noch ein weiterer Versuch im roten, gelben, grünen und violetten Licht gemacht; zum Vergleich dient eine Dunkelreaktion.




Kurven des $Cu_2 Cl_2$ (+ $NH_4$ OH)-Versuches (Tab. IV).

Der Versuch ergab folgendes Resultat:

Tabelle V.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 4. April $11^{11}$ v. | — | — | — | — | — |
| nach 21′ | 122 | 119 | 108 | 112 | 120 |
| „ 45′ | 182 | 179 | 167 | 169 | 177 |
| „ 60′ | 223 | 220 | 207 | 209 | 217 |
| „ 125′ | 281 | 277 | 264 | 273 | 278 |
| „ 300′ | 309 | 308 | 305 | 309 | 306 |

Temperatur 13,7° C.

Die Unterschiede sind hier gering, da die Versuche mit geringer Lichtintensität gemacht worden sind, doch sind sie deutlich erkennbar.

Mit einem Differentialapparat im Thermostaten von Trautz ausgeführte Versuche bestätigten das Resultat völlig.

Bemerkenswert ist, dass in den beiden alkalischen Lösungen Natriumsulfid und Kupferchlorür rot beschleunigte, violett verzögerte.

Ganz anders verliefen dagegen die Versuche mit salzsaurem Kupferchlorür. Während bei der ammoniakalischen Lösung, wie oben gesagt, rot beschleunigte, violett verzögerte, ist hier sowohl die violett als auch die rot belichtete Reaktion verzögert worden und zwar ganz erheblich, wie die folgenden Tabellen zeigen.

Als oxydable Flüssigkeit diente eine Lösung von 20 g $Cu_2 Cl_2$ in 75 ccm konz. Salzsäure, die dann mit 300 ccm Wasser verdünnt wurde. Die so erhaltene gelbgrüne Flüssigkeit wurde dann in die Reaktionspipetten eingefüllt; und zwar je 20 ccm.

Tabelle VI.

| | v. | d. | r. |
|---|---|---|---|
| 20. Juli $6^{40}$ n. | — | — | — |
| nach 10′ | 3 | 14 | 13 |
| „ 25′ | 11 | 51 | 40 |
| „ 50′ | 26 | 89 | 81 |
| „ 60′ | 31 | 121 | 92 |
| „ 125′ | 59 | 211 | 164 |

M.-Temp. 19,73° C.

Da hier der Versuch ziemlich rasch vor sich ging infolge der ziemlich konzentrierten Lösung, wurde diese auf das dreifache Volumen verdünnt; da dabei sich aber $Cu_2 Cl_2$ wieder abschied, so wurde solange

konz. Salzsäure dazu getropft, bis sich die Abscheidung wieder gelöst hatte. Alsdann wurde auf das vierfache der ursprünglichen Lösung verdünnt, und davon je 20 ccm in die Pipetten eingefüllt.

Tabelle VII.

| | v. | d. | r. |
|---|---|---|---|
| 23. Juli $4^{55}$ n. | — | — | — |
| nach 14′ | 13 | 18 | 16 |
| „ 25′ | 17 | 27 | 24 |
| „ 45′ | 26 | 42 | 40 |
| „ 105′ | 37 | 75 | 68 |
| „ 165′ | 42 | 95 | 89 |
| „ 215′ | 44 | 106 | 102 |
| „ 965′ | 60 | 132 | 127 |
| „ 1145′ | 63 | 132 | 131,5 |

M.-Temp. 28,42° C.

Also hier starke Verzögerung im violetten Licht; während die Dunkelreaktion bereits nach ca. 16 Stunden, die im roten Licht nach ca. 20 Stunden beendigt war, ist dies bei der im violetten Licht verlaufenden Reaktion erst nach mehreren Tagen der Fall.

Interessant ist auch die Untersuchung über die Oxydationsgeschwindigkeit von Kupferbromür. Es wurde hier die analoge Lösung bereitet wie beim Kupferchlorür; 50 g Kupferbromür wurden in 300 ccm Ammoniak gelöst, 100 g Bromammonium zugefügt und auf 1000 ccm aufgefüllt; eingefüllt je 20 ccm.

Tabelle VIII.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 16. März 10 v. | — | — | — | — | — |
| nach 10' | 75 | 78 | 88 | 78 | 75 |
| „ 31' | 131,5 | 136 | 146 | 131 | 131,5 |
| „ 80' | 185 | 190 | 198 | 181 | 182 |
| „ 106' | 196 | 199 | 204 | 192 | 193 |
| „ 180' | 206,5 | 207 | 208 | 206,5 | 207 |
| „ 240' | 208,5 | 208 | 208,5 | 209 | 208 |

M.-Temp. 18,3° C.

Während also das grüne Licht bei Kupferchlorür verzögerte, wirkt es hier am stärksten beschleunigend, während das doch in seiner Wellenlänge nicht allzu sehr davon verschiedene violette Licht schwach verzögert.

Andere bekannte Bromreaktionen sind auch als grünempfindlich bekannt; ebenso ist hier die grüne Lumineszenz bei Bromreaktionen bemerkenswert.

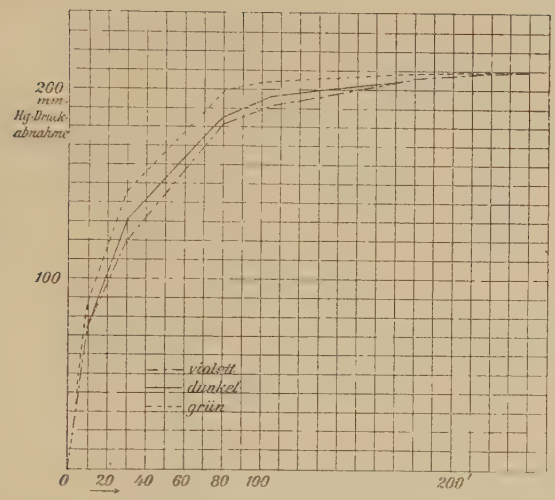
Der Parallelversuch ergab dasselbe Resultat, nämlich:

Tabelle IX.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 19. März 11 v. | — | — | — | — | — |
| nach 11' | 80 | 82 | 91 | 81 | 81 |
| „ 30' | 121 | 124 | 134 | 120 | 121 |
| „ 70' | 172 | 175 | 184 | 170,5 | 171,5 |
| „ 130' | 202 | 203,5 | 205 | 200,5 | 201,5 |
| „ 200' | 205 | 205,5 | 208 | 204 | 205 |

M.-Temp. 15,6° C.

Bei dem hohen Dampfdruck des $NH_3$ bezw. der HCl und bei den grossen Konzentrationen, sowie wegen der komplizierten Komplexe ist bei der Kupferchlorür- bezw. Bromüroxydation ebenfalls an kinetische Berechnung nicht zu denken.




Kurven des $Cu_2 Br_2$ (+ $NH_4 OH$)-Versuches. (Tab. IX).

### III. Oxydation von $Na_2 SO_3$-Lösung.

Einen sehr grossen Einfluss übt die Wellenlänge des Lichtes aus auf die Oxydationsgeschwindigkeit von Natriumsulfitlösungen. Dieser Versuch wurde öfters als hier angegeben ausgeführt und ergab jedesmal dasselbe Resultat.

Es waren gelöst in 200 ccm dest. Wasser 12,0348 g krist. Natriumsulfit. Die Lösung wurde einen Tag in der mit den 5 Reaktionsgefässen zum Versuch bereits gerichteten Glaswanne stehen gelassen, damit sie bei Versuchsbeginn dieselbe Temperatur habe wie das Reaktionsgefäss. Eingefüllt je 20 ccm.

Tabelle X.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 22. Dezbr. $9^{45}$ v. | — | — | — | — | — |
| $3^{20}$ n. | 4,5 | 5 | 6 | 3,5 | 5,5 |
| 23. Dezbr. $1^{20}$ n. | 106 | 86 | 83 | 82 | 105 |
| 24. Dezbr. $3^{15}$ n. | 220 | 195 | 194 | 191 | 216 |
| 25. Dezbr. $1^{10}$ n. | 314 | 276 | 274,5 | 274 | 307 |

M.-Temp. 5,76° C.

Der hierzu ausgeführte Parallelversuch ergab dasselbe Resultat; die Lösung war 0,0371 n.

Tabelle XI.

| | | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 18. April | 9 v. | — | — | — | — | — |
| 19. April | 9 v. | 91 | 83 | 83 | 81 | 89 |
| | 7 n. | 130 | 117 | 116 | 116 | 126 |
| 20. April | 9 v. | 185 | 169,5 | 168 | 168 | 180 |

M·-Temper. 12,1° C.

Es wirkt also auf diese Natriumsulfitlösung rotes Licht beschleunigend, während die andern Farben alle verzögern, am stärksten das Violett.

Auch hier wieder dieselbe Wirkung wie bei den andern alkalischen Lösungen.

## IV. Oxydation von Ferrosulfatlösung.

Ferrosulfat wurde umkristallisiert, trocken gesaugt und unter Luftabschluss eine konzentrierte Lösung davon bereitet; da das Gefäss, in welchem sich das Gemisch von fester Substanz und konzentrierter Lösung befand, in dem Wasser, das zur Gleichhaltung der Temperatur in den 5 Gefässen diente, bis unmittelbar vor Versuchsbeginn stand, so wurde eine bei 13,6° C (dies war die Anfangstemperatur des Gefässes!) gesättigte Ferrosulfatlösung verwendet und in die Pipetten je 40 ccm eingefüllt; die Pipetten waren mit frischen Lichtfiltern umgeben und mit Sauerstoff gefüllt.

Folgende Daten wurden abgelesen:

Tabelle XII.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 17. Mai $5^{30}$ n. | — | — | — | — | — |
| 18. Mai 11 v. | 18,5 | 19,2 | 22 | 20 | 19 |
| 20. Mai 1 n. | 39 | 41 | 43 | 43 | 40 |
| 22. Mai 1 n. | 49 | 52 | 54 | 53,5 | 50 |

M.-Temper. 10,2° C.

Gleichzeitig wurde noch ein Parallelversuch angesetzt mit demselben Resultat; die Lösung war ebenfalls dieselbe:

Tabelle XIII.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 17. Mai 5 n. | — | — | — | — | — |
| 18. Mai 11 v. | 18,5 | 19,5 | 22 | 19,5 | 19 |
| 20. Mai 1 n. | 40 | 42 | 45 | 43 | 41 |
| 22. Mai 1 n. | 48,5 | 51 | 55 | 53 | 50 |
| 25. Mai 1 n. | 57 | 60 | 66 | 62 | 60 |
| 27. Mai $10^{30}$ v. | 71 | 74 | 80 | 76 | 72 |

M.-Temper. 10,3° C.

Obgleich diese Versuche meistens im Sonnenlicht vorgenommen wurden, so sind doch die Differenzen in den einzelnen Farben ausserordentlich klein, so dass man sie fast als in die Fehlergrenzen fallend annehmen könnte, wenn nicht die Reproduzierbarkeit für eine Lichtwirkung spräche, und zwar liegt das Maximum derselben in grün.

Da die Lösung vollkommen neutral war, so schied sich während der Oxydation ein basisches Eisensulfat ab. Daraus ergibt sich, dass man es jetzt mit einem in der Lösung schwimmenden festen Körper zu tun hat, der nutzlos Licht abschirmte. Je stärker nun die Lösung oxydiert war, um so stärker war auch der Niederschlag

und der hemmende Einfluss. Es kommt also auf diese Weise ein unabschätzbarer Fehler in die Messungen.

In saurer Lösung, in der sich der Niederschlag ja nicht bildet, geht die Reaktion jedoch so langsam, dass auf eine Untersuchung derselben verzichtet wurde.

### V. Oxydation von Jodwasserstoff.

Als letzter der anorganischen Pipettenversuche, die eine Oxydation behandelten, wurde der Einfluss untersucht, der vom Licht auf die Oxydation von Jodwasserstoff ausgeübt wird. Es wurden zu diesem Zwecke 91,5 g Jodkalium in 100 ccm Wasser gelöst, dann diejenige Menge Schwefelsäure zugesetzt, die gebraucht wird, um den Jodwasserstoff in Freiheit zu setzen und auf 250 ccm aufgefüllt. Der Versuch ergab folgendes Resultat:

Tabelle XIV.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 5. Dezbr. $11^{}$ v. | — | — | — | — | — |
| 6. Dezbr. $2^{35}$ n. | 4 | 6 | 7 | 6 | 4 |
| 7. Dezbr. $2^{25}$ n. | 37 | 42 | 43 | 42 | 36 |
| 8. Dezbr. $3^{}$ n. | 67 | 71 | 73 | 70 | 62 |
| 9. Dezbr. $10^{50}$ v. | 73 | 77 | 78 | 78 | 68 |
| 11. Dezbr. $4^{15}$ n. | 102 | 105 | 119,5 | 107 | 88 |
| 12. Dezbr. $5^{}$ n. | 111 | 111 | 127,5 | 118 | 92,5 |

M.-Temper. 7,2° C.

Das Maximum der Wirkung liegt also auch hier im grünen Licht, während die Dunkelreaktion den geringsten Umsatz zeigt.

Für den Parallelversuch wurde dieselbe Lösung verwendet. Diese hatte in dem Monat, der zwischen den beiden Versuchen lag, im Dunkeln gestanden, die über der Flüssigkeitsoberfläche befindliche Luft war durch Stickstoff verdrängt gewesen, sodass die Lösung nur eine

geringe Gelbfärbung zeigte. Er ergibt der Parallelversuch die vollsändige Reproduzierbarkeit. Das Endresultat ist folgendes:

| rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|
| 124 | 125 | 135,5 | 132 | 110. |

VI. Oxydation organischer Stoffe (Pyrogallol).

Auf organische Oxydationsprozesse wirkt, so behauptet Chastaing, Licht in umgekehrtem Sinne als auf anorganische. Nach ihm sollte das rote Licht auffallend auf anorganische Körper eine oxydierende Wirkung haben, während Violett in diesem Falle reduzieren soll. Bei den oben angeführten Versuchen hat es sich aber schon gezeigt, dass von einer derartigen Klassifikation keine Rede sein kann. Im Gegenteil erscheint eine solche Klassifikation unmöglich, man muss jeder Reaktion, jedem System ein bestimmtes Empfindlichkeitsspektrum zuordnen, wie dies Trautz[1] und Stobbe[2] behauptet haben. Über die Lage und Ausdehnung eines solchen Empfindlichkeitsspektrums lässt sich im Voraus nicht so viel aussagen, es muss für jede Reaktion bestimmt werden.

Das Licht scheint auf Oxydationen organischer Körper einen viel komplizierteren Einfluss auszuüben als auf anorganische Oxydationsprozesse. Vor allem sind die Versuche hier sehr schwierig, da Katalysatoren einen sehr grossen Einfluss ausüben; diese sind aus den Gläsern schwer zu entfernen und wirken doch schon in geringer Menge ausserordentlich stark; ferner scheinen sich in der Lösung selbst schon vor der eigentlichen Reaktion unter der Wirkung von Vorbelichtung Kataly-

[1] M. Trautz, Ber. d. deutsch. Naturforscher und Ärzte, Stuttgart (1906).

[2] H. Stobbe, l. c.

satoren zu bilden (z. B. bei Benzaldehyd), sodass die wenigsten untersuchten Reaktionen eine brauchbare Reproduzierbarkeit zeigten. Angeführt wird hier nur die Oxydation von Pyrogallol mit und ohne Alkali.

In 100 ccm 10%iger Pyrogallollösung wurden 4,99 g KOH gelöst und davon je 20 ccm eingefüllt.

Tabelle XV.

| | viol. | dunk. | rot |
|---|---|---|---|
| 24. Juli $5^{10}$ n. | — | — | — |
| nach 5′ | 15 | 15 | 40 |
| „ 12′ | 18 | 17 | 87 |
| „ 32′ | 25 | 21 | 184 |
| „ 42′ | 27 | 23 | 194 |
| 26. Juli $11^{30}$ v. | 127 | 126 | — |

M.-Temper. 27,12° C.

Wir haben es also bei dieser Reaktion mit einer ganz bedeutenden Beschleunigung durch rotes Licht zu tun. Da die Oxydation von alkalischer Pyrogallollösung mit rotem Luminescenzlicht vor sich geht, so liegt hier die Vermutung nahe, dass diese beiden Vorgänge, die Luminescenz und die Lichtempfindlichkeit in einem innern Zusammenhange stünden. Diese Ansicht wurde auch zuerst von Luther ausgesprochen, doch lässt sich dieselbe mit den bis jetzt vorhandenen experimentellen Tatsachen noch nicht quantitativ beweisen; freilich scheint dieser auffallende Zusammenhang vorhanden zu sein. Aber man könnte in unserem Fall annehmen, dass die Oxydation von alkalischer Pyrogallollösung, die, wie gesagt, mit Auftreten roten Luminescenzlichtes vor sich geht, durch eingestrahltes rotes Licht gerade verzögert würde, da damit doch gerade das Auftreten der Luminescenz verhindert wird. Dem ist aber gerade nicht so. Vielmehr ist Pyrogallol gerade für das Licht empfind-

lich, das es bei derselben durch das Licht beschleunigten Reaktionsrichtung ausstrahlt; also umgekehrt als man erwarten sollte.

Ferner scheint es nicht nötig zu sein, dass da wo Lichtempfindlichkeit auch Luminescenz vorhanden ist, wohl aber umgekehrt.

Zu den Versuchen ohne Alkali wurde eine sehr konzentrierte (46%) Pyrogallollösung verwendet. Eingefüllt je 20 ccm.

Tabelle XVI.

| | viol. | dunk. | rot |
|---|---|---|---|
| 31. Juli 10 v. | — | — | — |
| 2. Aug. $8^{30}$ n. | 11 | 18 | 14 |
| 4. Aug. 1 n. | 30 | 40 | 36 |
| 6. Aug. $8^{15}$ v. | 55 | 70 | 57,5 |

M.-Temper. 22,4° C.

Hier, also in saurer Lösung wirken beide Wellenlängen verzögernd, während in alkalischer Lösung Beschleunigung durch Rot eingetreten ist. Dies letztere erinnert an den Ritter'schen Gedanken der Mitwirkung des Wassers; möglich ist, dass hier eine Beziehung zu den Absorptionsstreifen des Wassers besteht.

Dagegen in saurer Lösung wirkt das Licht genau wie bei der Oxydation von salzsaurem Kupferchlorür: Rot und Violett verzögert.

Bei Betrachtung der Kurven der sauren Reaktion zeigte sich, dass es sich dabei um eine sogen. Autoxydation handelt, d. h. es bildet sich in dem System selbst ein Körper, der nachher Sauerstoff übertragend wirkt; infolge davon wird die Reaktion zunächst langsam und dann, je mehr von dem Katalysator sich gebildet hat, um so schneller gehen.

## VII. Bildung von $COBr_2$.

Die Versuchsanordnung war hier genau dieselbe wie bisher bei den Oxydationsversuchen. Statt Sauerstoff befand sich diesmal eine Kohlenoxyd-Atmosphäre in den Pipetten; die mit derselben reagierende Flüssigkeit war reines trockenes Brom.

Das Kohlenoxydgas war dargestellt aus krist. reiner Oxalsäure und konz. Schwefelsäure durch Erwärmen. Das sich entwickelnde Gas wurde zur Entfernung der Kohlensäure durch zwei Waschflaschen, eine gewöhnliche und eine Walter'sche geleitet, die mit konz. Kalilauge gefüllt waren. Dann wurde es in einem Gasometer über Wasser aufgefangen. In die sorgfältig getrockneten Pipetten wurde dann das Gas aus demselben einströmen gelassen, und musste es vor dem Eintritt in die Pipetten noch zuerst die Walter'sche Waschflasche mit Kalilauge und dann zwei gewöhnliche mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen in langsamem Strome passieren. Es wurden bei jedem Versuch ca. 30 Liter Kohlenoxydgas durch die Pipetten strömen gelassen.

Eingefüllt wurde flüssiges Brom, das vorher destilliert und dann über Phosphorpentoxyd im Exsiccator getrocknet war.

Das Manometer der Pipetten war diesmal, da das Quecksilber vom Bromdampf angegriffen wird, mit konz. Schwefelsäure gefüllt beim ersten Versuch, beim Parallelversuch waren die Manometer wieder mit Quecksilber gefüllt, das auf der mit dem Pipettenraum in Verbindung stehenden Seite durch eine 2 cm hohe Schwefelsäureschicht geschützt war.

Bei dem ersten Versuch stieg die Temperatur langsam, und so entstand in den Pipetten ein Überdruck. Die Reaktion ist also da am schnellsten verlaufen, wo der geringste Überdruck herrschte.

Tabelle XVII.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. Febr. $8^{45}$ v. | — | — | — | — | — |
| $3^{18}$ n. | 258 | 182 | 210 | 266 | 214 |

NB! $H_2SO_4$ — Überdruck.
M.-Temper. 12,2° C.

Der angestellte Parallelversuch ergibt dasselbe Resultat:

Tabelle XVIII.

| | rot | gelb | grün | viol. | dunk. |
|---|---|---|---|---|---|
| 19. Febr. 12 v. | — | — | — | — | — |
| 20. Febr. 11 v. | 28 | 60 | 51 | 32 | 48 |
| 21. Febr. 3 n. | 140 | 196 | 174 | 140 | 170 |

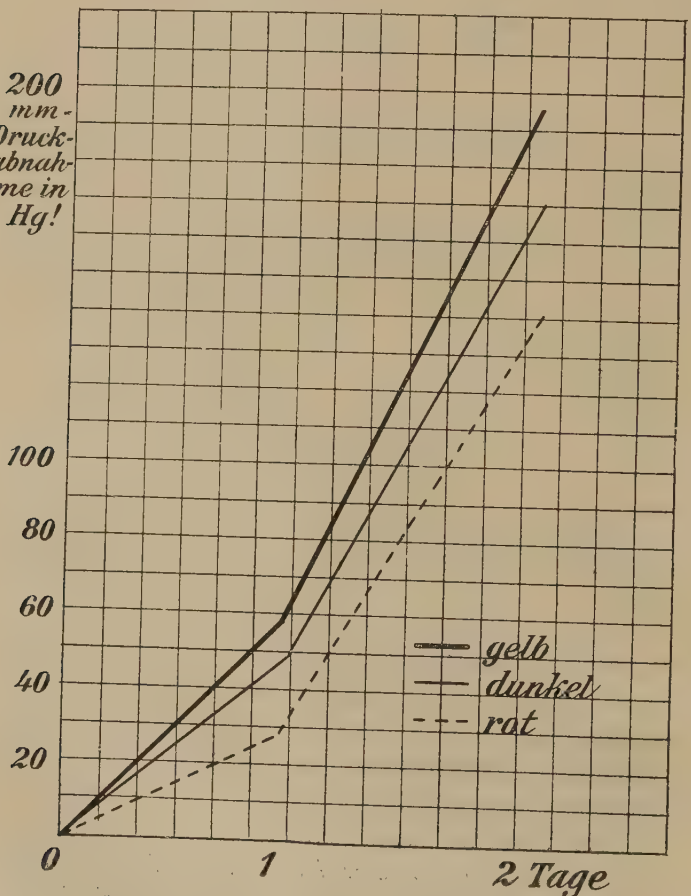
NB! Druckabnahme in Hg-mm.
M.-Temper. 14,3° C.

Also ist diese Reaktion gelbgrün empfindlich, genau wie die Kupferbromüroxydation und andere Reaktionen (s. o.)

So viel über derartige Pipettenversuche. Es sind dies teilweise wohl optisch nicht allzu inhomogene Systeme gewesen ($Na_2S$ und $Na_2SO_3$), auf die das Licht strahlte, dagegen sind sämtliche im vorigen beschriebenen Reaktionen nicht einphasig, sie bestehen aus einer Gas- und einer flüssigen Phase.

Die Versuche haben gezeigt, dass Licht einer Art verzögernd, Licht anderer Art beschleunigend auf ein und dasselbe System zu wirken vermag. Freilich, eine genaue kinetische Untersuchung über das Zustandekommen solcher Lichtwirkungen ist bei diesen mehrphasigen Systemen unmöglich, denn bekanntlich gilt das Massenwirkungsgesetz nur für einphasige Systeme. Man kann zwar auch mehrphasige Systeme so anordnen, dass nur

die eine Phase, in unserm Falle die gasabsorbierende Flüssigkeit, sich betrachten lässt, doch muss in diesem Fall für Homogenität dieser einen Phase gesorgt, also




Kurven des $COBr_2$-Versuches. (Tab. XVIII).

jedes Diffusionsgefälle vermieden werden. Durch ausreichend starkes Schütteln oder Rühren lässt sich dies zwar erreichen, doch haben dahin gerichtete sorgfältig angestellte Versuche bewiesen, dass die meisten von mir

bei Pipettenversuchen benützten Systeme beim Schütteln in Licht fast keine merkliche Lichtwirkung mehr aufweisen; wie dies mit der starken optischen Absorption zusammenhängt, das ergibt sich aus dem, was bei der Besprechung der Pipettenmethode gesagt wurde, um ihre Anwendung zu rechtfertigen. Es wurde deshalb von einer genauen kinetischen Untersuchung der in Pipettenversuchen bearbeiteten Systeme abgesehen.

## II. Versuche an einphasigen Systemen.

1. Auswahl von homogenen Reaktionen. Es wurde vielmehr eine genaue kinetische Untersuchung einphasiger und für die sichtbaren Strahlen nicht allzu inhomogener Systeme unternommen. Hierfür wurde eine Auswahl unter den oft untersuchten einphasigen Reaktionen getroffen; davon boten am meisten Aussicht, den Lichteinfluss zu verfolgen, die Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure[1], die Reaktion von Monobrombernsteinsäure und Natronlauge[2], ferner die Esterverseifung[3], drei homogene Reaktionen, die mit messbarer Geschwindigkeit vor sich gehen und von denen die beiden letzten bisher keine Lichtempfindlichkeit hatten erkennen lassen; die erste galt für blauempfindlich.[4]

Zur Untersuchung dieser Reaktionen ist eine Konstanz der Lichtquelle und der Temperatur nötig.

2. Lichtquellen. Als Lichtquellen kamen in Frage solche, die Strahlen möglichst von jedem Spektralbereich aussenden, und es erwiesen sich als geeignet das direkte Sonnenlicht und das Licht, das ein glühender Nernststift aussendet. Das Sonnenlicht wurde bei den

---

[1] Wilhelmy, Pogg. 81, 413 (1850).

[2] Suckert, Freib. Inaug.-Diss. 1904.

[3] Ostwald, Lehrb. d. Allg. Chem. 2. Aufl. II² pag. 215, Warder, Ber. 14, 1361 (1881).

[4] Gillot, Journ. Chem. Soc. 1907 pag. 127.

Versuchen da bevorzugt, wo die Anwendung einer andern Lichtquelle wegen der geringen Lichtempfindlichkeit des Systems schon aussichtslos erschien, und wurde es an den Tagen um die Mittagszeit angewendet, an denen die Jahreszeit eine Konstanz innerhalb der für die Reaktionsdauer benötigten Zeit gewährleistete. Hauptsächlich fand es bei den Versuchen Anwendung, bei denen eine grössere Fläche beleuchtet werden musste, also Esterverseifung und Monobrombernsteinsäure, während bei der Beleuchtung des Polarisationsrohres zur Zuckerinversion eine Bestrahlung mit 2 Nernststiften (gleich 600 Kerzen) angewendet wurde.

Zur Konstanterhaltung der Temperatur kam in Frage, ob sich die Reaktion bei der geeigneten Konzentration mit messbarer Geschwindigkeit bei einer hohen oder tiefen Temperatur vollzieht. Es ergab sich, dass die Zuckerinversion und die Reaktion der Monobrombernsteinsäure bei 30° C, die Esterverseifung bei 0° mit bequem messbaren Geschwindigkeiten vor sich gehen. Nun handelte es sich darum, Thermostaten zu konstruieren, mit denen man Temperaturen von 0° und 30° auch in direktem Sonnenlichte konstant halten kann.

3. Der Lichtthermostat. Für 0° hat man im schmelzenden Eis ein sehr gutes Hilfsmittel, dagegen war die Konstanterhaltung einer Temperatur von 30° schon bedeutend schwieriger.

Zur Erzeugung einer konstanten Temperatur von 0° bestand der Thermostat aus einem Filtrierstutzen von ca. 10 Litern Inhalt; die eine Hälfte desselben war zur Erhöhung der im Innern herrschenden Strahlung mit einer spiegelnden Staniolfläche beklebt. In dieses Gefäss wurde ein Turbinenrührer von ca. 6 cm Weite eingesetzt, der bis auf den Boden reichte. Der Thermostat wurde dann zur Hälfte mit Wasser, zur Hälfte mit gemahlenen Eis gefüllt. Die Rotation des Rührers ging nun in der Weise vor sich, dass das Wasser in die

Röhre unten hineingesaugt wurde; oben trat es dann wieder aus und musste durch die in der obern Hälfte des Thermostaten befindlichen Eisstückchen hindurch, um dann wieder unten angesaugt zu werden, wobei es auf 0° abgekühlt wurde. Man konnte durch lebhaftes Rühren erreichen, das überall in dem Thermostaten die konstante Temperatur von 0° herrschte mit nur ganz geringen Schwankungen (ca. $^1/_{50}$°), auch im stärksten Sonnenlicht. Von Zeit zu Zeit wurde gemahlenes Eis wieder hinzugegeben, das sich bildende Wasser durch einen Anschütz'schen[1] Überlauf entfernt.

Für eine Temperatur von 30°, also für die Untersuchung der Zuckerinversion und der Reaktion der Monobrombernsteinsäure mit Natronlauge, bot die Konstanthaltung grössere Schwierigkeiten. Man braucht einen vorzüglich wirkenden Thermostaten, der trotz eingestrahlter Sonnenwärme die Temperatur konstant beibehält, für die er eingestellt ist. Da er aber ferner aus Glas sein muss, um Licht hinein strahlen zu können, so war eine Heizung von aussen unmöglich.

Es diente als Thermostat ein Akkumulatorenglas von ca. 20 Liter Inhalt. Bei den dicken Glaswänden eines solchen Gefässes ist eine Heizung von aussen nur unter Beobachtung der grössten Vorsichtsmassregeln möglich. (Untergelegte Kupferplatte, darauf Asbestschicht von 1 cm Dicke!) Aber ein derartiger Thermostat hinkt zu stark nach, d. h. der Wärmeausgleich dringt zu langsam durch die Asbest- und Glasschicht hindurch.

Es wurde dann versucht, mit Gasinnenheizung einen schnelleren Temperaturausgleich zu erreichen, und wurde zu diesem Zwecke ein Blechgefäss, in dem ein von aussen mit dem bekannten Ostwald'schen Toluolregulator regulierter Gasbrenner stand, in das Thermostatengefäss gestellt; durch den Heizkörper wurde in lang-

[1] Anschütz, Freib. Inaug.-Diss. 1906.

samem Strome Luft gesaugt. Die Vorrichtung funktionierte eine Zeitlang sehr gut, aber schliesslich wurde der Brenner durch das Wasser, das sich im Innern bei der Verbrennung bildete, ausgelöscht..

Dann wurde noch versucht, durch in seinem Kristallwasser geschmolzenes Glaubersalz einen ähnlichen Fixpunkt zu schaffen, wie es oben die Mischung von Eis und Wasser gewesen war, doch ebenfalls ohne dauernden Erfolg; denn auf die Dauer wurde der Schmelzpunkt herabgedrückt.

Als zweckmässig erwies sich jedoch folgende Anordnung:

Durch den Thermostat floss ständig ein Strom Wassers, der die Wassermenge in dem Thermostat (Akkumulatorenglas) auf konstanter Temperatur erhielt. Die zufliessende Wassermenge wurde zunächst durch ein etwa 1 m oberhalb des Thermostaten sich befindendes Niveaugefäss auf konstantem Druck erhalten, also unabhängig gemacht von Druckschwankungen in der Wasserleitung. Das Wasser, das aus diesem Niveaugefäss kam, wurde in drei Leitungen geteilt; durch die erste floss ein schwacher Wasserstrom direkt in das Thermostatengefäss, das durch die zweite Leitung kommende Wasser musste ein etwa 8 mm weites und 30 cm langes Messingrohr passieren, indem es durch 4 untergestellte Bunsenbrenner auf eine höhere Temperatur gebracht wurde, bevor es in den Thermostaten eintrat. Die Temperatur dieses zweiten, ziemlich reichlichen Wasserstromes war so, dass die Thermostatentemperatur durch Zusammenwirken dieser ersten beiden Leitungen langsam sank. Um das zu verhindern, passierte der dritte Wasserstrom eine kurze Messingrohrspirale, die durch einen Brenner erwärmt war; die Gaszufuhr zu diesen letzteren war mittelst eines Toluolregulators automatisch geregelt. Bei richtiger Einstellung der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers in den drei Leitungen

konnte man erreichen, dass die Temperatur des Thermostaten auch in der Sonnenhitze innerhalb $^1/_{10}{}^0$ C konstant blieb.

Es erübrigt noch zu erwähnen, dass sich in dem Thermostaten ein durch einen Henrici-Motor bewegter kräftiger Rührer und ein Anschütz'scher Überlauf, der das Niveau regelte, befand.

4. Reaktionsgefässe. Als Reaktionsgefässe dienten längliche Kolben von je ca. 200 ccm Inhalt mit langem Hals und eingeschliffenem Pfropfen. Für die Dunkelversuche waren dieselben umgeben mit einem eng anliegenden, lichtdicht anschliessenden und innen geschwärztem Mantel aus Zinkblech. Für die Versuche im gelben, grünen und violetten Licht war der innere Kolben, der einen Durchmesser von 6 cm bei allen Versuchen hatte, umgeben von einem weiteren Glasmantel in 1 cm Abstand. In den Zwischenraum wurden die Farblösungen eingegossen und war zu diesem Zwecke ein seitlicher Tubus angebracht. Die Farblösungen hatten dieselbe Zusammensetzung wie bei den Pipettenversuchen (s. o.). Der Hals des Reaktionsgefässes war mit einem aufgekitteten Zinkblechrohr mit abnehmbarer Kappe lichtdicht verschlossen. Bei den Rotversuchen wurde vor die vordere Seite des Thermostaten ein Miethe'scher Rotfilter (No. 2) gesetzt und im übrigen der ganze Thermostat lichtdicht verschlossen. In dem Thermostaten wurde der Reaktionskolben in die Nähe der Eintrittsstelle des Lichtes gestellt.

Diese Versuchsanordnung galt für Esterverseifung und für die Reaktion der Monobrombernsteinsäure mit Natronlauge.

Für die Zuckerinversion wurde ein Polarisationsrohr verwendet. Die Länge desselben war 2,2 dcm; an die Enden waren Schraubengewinde angekittet, mit denen an jedem Ende eine mit planparallelen Gläsern versehene Kappe aufgeschraubt werden konnte. Der Zwischen-

raum zwischen Rohr und Glasplatte war mit gereinigtem Fett dicht verschlossen. Um dieses innere Rohr war dann mittelst zweier Gummistopfen ein weiterer Mantel aufgelegt, durch den aus dem Thermostaten in raschem Strome Wasser hindurchgesaugt wurde. Oberhalb des Rohres befanden sich in einer Entfernung von 10 cm 2 Nernststifte von je 300 Kerzenstärken (205 V., 1 Amp.). In dem Zwischenraum zwischen den Nernststiften und dem Polarisationsrohr stand eine Glasschale, die ungefähr 3 cm hoch mit Wasser gefüllt war. Diese letztere absorbierte alle von der Lampe kommenden Wärmestrahlen so vollkommen, dass unterhalb der Glasschale von einer Wärmewirkung nichts mehr zu bemerken war. Als Polarisationsapparat diente ein Laurent'scher Halbschattenapparat, zur Beleuchtung des Bildfeldes ein Riesenfeld'scher Bunsenbrenner[1].

5. Versuche.

a) Zuckerinversion.

Die verwendete Zuckerlösung hatte eine Konzentration von 42,10% und blieb während der Versuchsdauer unzersetzt. Es erwies sich aber als unvorteilhaft, eine so starke Zuckerlösung in nicht geklärtem Zustande zu benutzen. Löst man nämlich gewöhnlichen Rohrzucker in einer solchen Konzentration auf, so erhält man eine schwach opaleszierende Flüssigkeit, die eine genaue Ablesung in Polarimeter ungemein erschwert. Die Lösung musste geklärt werden, und es ergab sich als zweckmässigstes Klärungsmittel gereinigte Tierkohle. Diese war zuerst mit konz. Salzsäure 1 Stunde lang digeriert, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, im Trockenschrank getrocknet und dann noch $^1/_2$ Stunde lang vor dem Gebläse geglüht. Dann wurde die Kohle mit der Zuckerlösung etwa eine Stunde lang geschüttelt, und es ergab

[1] Riesenfeld u. Wohlers, Berl. Ber. 1906[III] p. 2628.

sich dann beim Abfiltrieren eine vollkommen klare Flüssigkeit, deren Konzentration im Polarimeter zu 42,10% bestimmt wurde. Die Salzsäure, die zur Inversion benutzt wurde, war 1,9478 n.

Zur Untersuchung wurden 10 ccm Zuckerlösung mit 5 ccm Salzsäure im Thermostaten vorgewärmt, gemischt und dann in das Polarisationsrohr eingefüllt; hernach wurde das Zurückgehen der Drehung beobachtet. Bei Lichtversuchen wurde vor jeder Ablesung das Rohr verdunkelt; für jede Ablesung wurde die Natriumflamme entzündet.

In der unten stehenden Tabelle gibt die erste Reihe die bis zu der betreffenden Ablesungszeit verstrichenen Minuten an; in den andern Reihen steht direkt die Abnahme des Drehungswinkels für die betreffende Lichtart.

Tabelle XIX.

| t. | dunk. | weiss | rot |
|---|---|---|---|
| 4′ | 2,5° | 2,55° | 2,40° |
| 12′ | 7° | 7,25° | 7,20° |
| 23′ | 12,25° | 13,0° | 12,90° |
| 40′ | 18,75° | 19,75° | 19,60° |
| 70′ | 26,5° | 27,02° | 27,09° |
| 120′ | 32,75° | 33,17° | 33,10° |
| 160′ | 34,60° | 34,70° | 34,60° |
| 190′ | 35,25° | 35,30° | 35,30° |

Die Temperatur des zu- und abfliessenden Wassers in dem Mantel des Polarisationsrohres betrug 30,4° C bezw. 30,2° C.

Wir haben also hier eine geringe Beschleunigung der Reaktion durch weisses Licht. Es wurde dann noch versucht, ob sich diese Beschleunigung unter den einzelnen Farben differenzieren lasse, doch ergab schon der

Rotversuch einen derart geringen Unterschied, dass derselbe in die Fehlergrenzen fällt und deshalb nicht weiter verfolgt wurde. Auch Bestrahlen mit Quecksilberlicht hatte keinen Einfluss.

Es wäre hier auch denkbar, dass sich durch Reflexion an den Wänden des Polarisationsrohres im Innern der sich invertierenden Flüssigkeit eine Brennlinie ausgebildet hat, die bei den Lichtversuchen eine Temperaturerhöhung und damit eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Gefolge hatte. Jedenfalls wäre bei dieser Reaktion der Lichteinfluss nicht gross.

b) Monobrombernsteinsäure.

Mit der im früheren beschriebenen Anordnung der Reaktionsgefässe und des Thermostaten wurde dann die Reaktion der Monobrombernsteinsäure mit Natronlauge untersucht. Leider erwies sich diese als nicht lichtempfindlich.

Die Monobrombernsteinsäure wurde zunächst gereinigt nach den Angaben von Suckert[1]. Da sich von derselben eine haltbare wässerige Lösung nicht darstellen lässt, so musste vor jedem Versuch eine bestimmte Menge davon abgewogen und in einer bestimmten Menge Wasser gelöst werden; und zwar waren es 0,6525 g, die in 100,1 ccm destilliertem Wasser jeweils gelöst und dann mit 100,31 ccm 0,11033 n Natronlauge gemischt wurden; vorher waren die Lösungen getrennt 2—3 Stunden im Thermostaten vorgewärmt worden. Von Zeit zu Zeit wurden Proben von je 15 ccm entnommen, in 5 ccm einer 0,10387 n Schwefelsäurelösung gegossen und dann mit einer 0,01285 n Natronlauge titriert; Phenolphtalëin diente dabei als Indikator.

Die dabei zur Rücktitration verbrauchte Anzahl ccm zeigte jedoch bereits innerhalb der Fehlergrenzen

[1] Suckert, l. c.

liegende Abweichungen voneinander; sie ergaben folgendes Resultat:

Tabelle XX.

| nach | dunk. | weiss | viol. | rot |
|---|---|---|---|---|
| 5′ | 17 | | | |
| 5,5′ | | | 17,1 | |
| 6′ | | 17,3 | | |
| 10′ | | | | 18,2 |
| 15′ | 19,0 | 19,1 | 19,2 | 19,1 |
| 30′ | 20,8 | 21,1 | 20,9 | 21,0 |
| 45′ | 22,2 | 22,0 | 22,3 | 22,1 |
| 60′ | 23,5 | 23,2 | 23,1 | 23,3 |
| 75′ | 24,0 | 24,2 | 24,3 | 24,4 |
| 90′ | 25,1 | 25,2 | 25,0 | 25,1 |
| 105′ | 25,9 | 26,0 | 25,8 | 26,1 |
| 120′ | 26,8 | 26,6 | 26,7 | 26,5 |
| 135′ | 27,0 | 27,4 | 27,3 | 27,2 |
| 150′ | 27,6 | 27,5 | 27,6 | 27,8 |

Temper. 30,3° C.

Es sind die Zahlen direkt die Anzahl der zur Rücktritation notwendigen ccm der 0,01285 n Natronlauge, die also so nahe zusammenfallen trotz stärkster Belichtung des Systems, dass von einem Lichteinfluss kaum die Rede sein kann.

Die Versuche wurden natürlich auch hier wiederholt, doch wurden auch bei diesen Parallelversuchen keine andern Resultate gefunden; also: kein merklicher Lichteinfluss.

### c) Esterverseifung.

Zur Untersuchung, wie die Verseifungsgeschwindigkeit eines Esters durch Licht verschiedener Wellenlängen beeinflusst wird, wurde eine Aethylessigesterlösung einerseits, andererseits Barytwasser verwendet.

1. Einstellung der $Ba(OH)_2$-Lösung.

Abgewogen 0,1604 g Kaliumtetroxalat, in Wasser gelöst, mit 3 Tropfen einer Phenolphtaleïnlösung versetzt und dann mit der zu bestimmenden Bariumhydroxydlösung titriert. Dazu wurden 93,42 ccm verbraucht, was einer $\frac{1,013}{50}$ n Lösung entspricht. Der Parallelversuch ergab $\frac{1,0128}{50}$ n. Die Lösung war in einer drei Liter haltenden Flasche aufbewahrt, aus der sie mittelst Druckballon unter Ausschluss jeder Berührung mit Luft (Kohlensäure) direkt in eine Bürette eintreten konnte, um von dort aus dann abgemessen verwendet zu werden.

2. Einstellung der Esterlösung.

Zur Bestimmung des Estergehalts wurden 20 ccm obiger Barytwasserlösung mit 20 ccm Esterlösung versetzt, in einem Kolben 2—3 Tage an warmem Ort stehen gelassen unter gutem Verschluss, 10 ccm einer $\frac{1,029}{50}$ n $H_2SO_4$-Lösung zugefügt und mit obiger Barytlösung zurücktitriert, wozu 4,53 ccm nötig waren. Dies entspricht einer $\frac{0,728}{50}$ n Esterlösung; dasselbe Resultat ergab der Parallelversuch.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

Je 100 ccm Esterlösung und $Ba(OH)_2$-Lösung wurden in 2 Kolben abgefüllt, dieselben ganz mit gemahlenem Eis bedeckt und ca. 15—18 Stunden im Eisschrank stehen gelassen; auch das mit Farbfilter versehene Reaktionsgefäss wurde dieselbe Zeit vorgekühlt. Dann wurde nach 18 Stunden der Thermostat in Betrieb gesetzt, mit Eis beschickt und, wenn die Temperatur auf $0^0$ gesunken war, das vorgekühlte Reaktionsgefäss und die Kolben schnell hineingestellt; darin blieben sie noch etwa ½ Stunde. Hiernach wurden die Kolben mit nassen eisgekühlten Tüchern herausgehoben und die Ester-

lösung in die Barytwasserlösung gegossen. Dieser Moment galt als Anfangszeit der Reaktion. Das Gemisch wurde dann schnell in das eigentliche Reaktionsgefäss eingefüllt und sich selbst überlassen. (Dauer dieser ganzen Operation ca. $^3/_4$ Min.).

Auch hier wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen mit einer 15 ccm haltenden Pipette, in Schwefelsäure von bekannter Konzentration gegossen und titriert.

Die Farbfilter besassen auch hier, wie schon oben, dieselbe Durchlässigkeit, soweit sich dies mit blossem Auge beurteilen lässt. Jeder Versuch, ausser den Dunkelversuchen, wurde nachmittags um 2 Uhr begonnen (Mitte bis Ende Juli), sodass also auch die Intensität des Sonnenlichtes bei allen Versuchen ungefähr die gleiche war. Auch die Temperatur war bei allen Versuchen innerhalb $^1/_{50}{}^0$ konstant $0^0$; so waren also die äussern Versuchsbedingungen dieselben.

In den folgenden Tabellen ist t die Zeit der Ablesung in Minuten, x die in der betr. Zeit umgesetzte Menge in Mol, k die aus diesen Daten nach der Formel:

$$k = \frac{1}{(B\text{-}A)\ t} \cdot \ln \frac{A\ (B\text{-}x)}{B\ (A\text{-}x)}$$

ausgerechnete Konstante, wobei A die Anfangskonzentration des Esters = 0,00728 Mol und B die Anfangskonzentration der $(OH)'$-Jonen = 0,01013 Mol bedeutet (NB. im Gemisch beider), $\triangle k$ bedeutet die positive resp. negative Abweichung der k vom Mittelwert. Die Berechnung der Grösse k ist so ausgeführt, dass als Anfangskonzentration einer Ablesung die Konzentration angenommen wurde, die bei der vorhergehenden Ablesung geherrscht hatte. Dadurch wurde vermieden, dass Fehler, wie sie z. B. am Anfang der Reaktion leicht vorkommen, durch die ganze Rechnung hindurch die Resultate beeinflussen.

Es wurden im ganzen 4 Versuche im Dunkeln vorgenommen, davon 2 am Anfang der gesamten Unter-

suchungen; dann kamen die Versuche im Licht und zwar je 2 von einer Farbe; zum Schluss wurden dann nochmals 2 Dunkelversuche gemacht, die mit den ersten beiden vollkommen übereinstimmten, sodass also damit bewiesen ist, dass die Konzentration der Lösungen sich während der gesamten Untersuchung, die 2—3 Wochen dauerte, nicht geändert hat.

Tabelle XXI.

**I. Dunkelversuch.** (12. Juli).
Konz. i. Gem. A = Ester = 0,00728 M, B = $OH'$ = 0,01013 M.

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. 9$^{7}$ v. | — | — | — |
| nach 2,75′ | 0,000383 | 1,974 | + 0,382 |
| „ 5,25′ | 0,000667 | 1,726 | + 0,134 |
| „ 8,25′ | 0,000963 | 1,659 | + 0,067 |
| „ 12′ | 0,001283 | 1,540 | — 0,052 |
| „ 20′ | 0,001950 | 1,734 | + 0,142 |
| „ 25′ | 0,002270 | 1,545 | — 0,047 |
| „ 35,5′ | 0,002823 | 1,470 | + 0,122 |
| „ 50,5′ | 0,003503 | 1,587 | — 0,005 |
| „ 77′ | 0,004377 | 1,613 | + 0,021 |
| „ 118′ | 0,005217 | 1,573 | — 0,019 |
| „ 162′ | 0,005783 | 1,474 | — 0,118 |
| | | M. = 1,592. | |

Der erste hohe Wert der Konstanten ist für die Berechnung des Mittelwertes weggelassen. Im allgemeinen dürfte diese erste Konstante ja nie so sehr genau stimmen, da der Zeitpunkt des Anfanges der Reaktion (das Zusammengiessen der Lösungen) kein auf die Sekunde genau festzustellender Moment ist.

Tabelle XXII.

**II. Dunkelversuch.** (19. Juli).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $8^{26}$ v. | — | — | — |
| nach 3,17′ | 0,000437 | 1,970 | + 0,356 |
| „ 8,67′ | 0,001023 | 1,733 | + 0,119 |
| „ 20′ | 0,001930 | 1,601 | — 0,013 |
| „ 36,67′ | 0,002910 | 1,580 | — 0,034 |
| „ 74,44′ | 0,004310 | 1,585 | — 0,029 |
| „ 115,60′ | 0,005190 | 1,598 | — 0,016 |
| „ 158,60′ | 0,005757 | 1,588 | — 0,026 |
| | | M. = 1,614 | |

Tabelle XXIII.

**III. Violettversuch.** (17. Juli).

| t. | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $2^{17}$ n. | — | — | — |
| nach 3′ | 0,000463 | 2,211 | + 0,430 |
| „ 8,5′ | 0,001203 | 2,249 | + 0,468 |
| „ 21,25′ | 0,002297 | 1,867 | + 0,086 |
| „ 26,25′ | 0,002623 | 1,758 | — 0,023 |
| „ 35,50′ | 0,003137 | 1,750 | — 0,013 |
| „ 55′ | 0,003997 | 1,774 | — 0,007 |
| „ 77′ | 0,004637 | 1,746 | — 0,035 |
| „ 118′ | 0,005390 | 1,608 | — 0,173 |
| „ 167′ | 0,005917 | 1,497 | — 0,284 |
| | | M. = 1,781 | |

Tabelle XXIV.

**IV. Violettversuch.** (19. Juli).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $2^{13}$ n. | — | — | — |
| nach 3′ | 0,000463 | 2,211 | + 0,467 |
| „ 12,57′ | 0,001610 | 2,125 | + 0,381 |
| „ 28,07′ | 0,002730 | 1,791 | + 0,047 |
| „ 35,42′ | 0,003123 | 1,705 | — 0,039 |
| „ 55′ | 0,003977 | 1,794 | + 0,050 |
| „ 77′ | 0,004650 | 1,785 | + 0,041 |
| „ 118′ | 0,005390 | 1,586 | — 0,158 |
| „ 157′ | 0,005810 | 1,426 | — 0,218 |

M = 1,744.

Tabelle XXV.

**V. Grünversuch.** (23. Juli).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $2^{15}$ n. | — | — | — |
| nach 10′ | 0,001297 | 2,089 | + 0,364 |
| „ 12,57′ | 0,001557 | 1,987 | + 0,262 |
| „ 21,5′ | 0,002270 | 1,814 | + 0,089 |
| „ 35,07′ | 0,003062 | 1,674 | — 0,051 |
| „ 56,57′ | 0,003977 | 1,747 | + 0,022 |
| „ 82′ | 0,004717 | 1,732 | + 0,007 |
| „ 118′ | 0,005377 | 1,635 | — 0,090 |
| „ 162′ | 0,005863 | 1,490 | — 0,235 |

M = 1,725.

Tabelle XXVI.

**VI. Grünversuch.** (24. Juli).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $2^{13}$ n. | — | — | — |
| nach 2,75′ | 0,000410 | 2,124 | + 0,399 |
| „ 8′ | 0,001070 | 2,051 | + 0,326 |
| „ 24,17′ | 0,002423 | 1,822 | + 0,097 |
| „ 35′ | 0,003070 | 1,793 | + 0,068 |
| „ 56,57′ | 0,003970 | 1,694 | — 0,031 |
| „ 82′ | 0,004717 | 1,746 | + 0,021 |
| „ 118′ | 0,005363 | 1,591 | — 0,134 |
| „ 162′ | 0,005823 | 1,379 | — 0,346 |

M = 1,725.

Tabelle XXVII.

**VII. Gelbversuch.** (26. Juli).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $2^{11}$ n. | — | — | — |
| nach 3,5′ | 0,000503 | 2,068 | + 0,393 |
| „ 8,07′ | 0,001043 | 1,943 | + 0,268 |
| „ 20′ | 0,002030 | 1,686 | + 0,011 |
| „ 56,57′ | 0,003837 | 1,626 | — 0,049 |
| „ 83′ | 0,004623 | 1,668 | — 0,007 |
| „ 118′ | 0,005283 | 1,575 | — 0,100 |
| „ 160′ | 0,005797 | 1,551 | — 0,124 |

M = 1,675.

Tabelle XXVIII.

**VIII. Gelbversuch.** (25. Juli).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $2^{13}$ n. | — | — | — |
| nach 3,33′ | 0,000490 | 2,118 | + 0,427 |
| „ 8,07′ | 0,001043 | 1,912 | + 0,221 |
| „ 20′ | 0,002030 | 1,686 | — 0,005 |
| „ 36′ | 0,002990 | 1,663 | — 0,028 |
| „ 56,57′ | 0,003850 | 1,637 | — 0,054 |
| „ 82,75′ | 0,004623 | 1,661 | — 0,040 |
| „ 118′ | 0,005283 | 1,571 | — 0,120 |
| „ 162′ | 0,005823 | 1,572 | — 0,119 |

M = 1,691.

Tabelle XXIX.

**IX. Rotversuch.** (31. Juli).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $2^{39}$ n. | — | — | — |
| nach 5,08′ | 0,000703 | 2,044 | + 0,407 |
| „ 12′ | 0,001370 | 1,703 | + 0,066 |
| „ 25′ | 0,002323 | 1,636 | — 0,001 |
| „ 57,17′ | 0,003823 | 1,603 | — 0,034 |
| „ 80,25′ | 0,004517 | 1,636 | — 0,001 |
| „ 91′ | 0,004783 | 1,715 | + 0,078 |
| „ 119,5′ | 0,005283 | 1,542 | — 0,095 |
| „ 162′ | 0,005823 | 1,628 | — 0,009 |

M = 1,637.

Tabelle XXX.

**X. Rotversuch.** (2. August).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $2^{27}$ n. | — | — | — |
| nach 2,83′ | 0,000410 | 2,064 | + 0,371 |
| „ 8,17′ | 0,001003 | 1,793 | + 0,096 |
| „ 28′ | 0,002517 | 1,638 | — 0,059 |
| „ 57,17′ | 0,003837 | 1,613 | — 0,085 |
| „ 82,25′ | 0,004570 | 1,616 | — 0,081 |
| „ 90,50′ | 0,004783 | 1,816 | + 0,119 |
| „ 117′ | 0,005283 | 1,659 | — 0,038 |
| „ 164′ | 0,005850 | 1,737 | + 0,040 |

M = 1,697.

Tabelle XXXI.

**XI. Dunkelversuch.** (1. August).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $7^{58}$ v. | — | — | — |
| nach 5,07′ | 0,000650 | 1,884 | + 0,271 |
| „ 12,75′ | 0,001370 | 1,643 | + 0,030 |
| „ 25′ | 0,002277 | 1,643 | + 0,030 |
| „ 57,17′ | 0,003770 | 1,567 | — 0,046 |
| „ 80,25′ | 0,004463 | 1,588 | — 0,025 |
| „ 91,55′ | 0,004743 | 1,677 | + 0,064 |
| „ 118′ | 0,005230 | 1,572 | — 0,041 |
| „ 162′ | 0,005797 | 1,602 | — 0,011 |

M = 1,613.

Tabelle XXXII.

**XII. Dunkelversuch.** (2. August).

| t | x | k | △k |
|---|---|---|---|
| Beg. $8^{16}$ v. | — | — | — |
| nach 3′ | 0,000410 | 1,956 | + 0,327 |
| „ 9′ | 0,001063 | 1,772 | + 0,143 |
| „ 12,5′ | 0,001357 | 1,561 | — 0,068 |
| „ 25′ | 0,002303 | 1,703 | + 0,074 |
| „ 58,5′ | 0,003810 | 1,529 | — 0,100 |
| „ 90′ | 0,004730 | 1,679 | + 0,050 |
| „ 118′ | 0,005230 | 1,518 | — 0,111 |
| „ 162′ | 0,005810 | 1,647 | + 0,018 |

M. = 1,629.

Es stimmen also die beiden letzten Dunkelversuche mit den beiden ersten überein, wie aus der Kurvenbeilage ersichtlich. Die beigelegte Kurve I zeigt die Übereinstimmung der einzelnen Versuche, ferner zeigt II die Geschwindigkeit der Reaktion in den verschiedenen Farben.

Wir haben es bei dieser optisch sehr homogenen einphasigen Reaktion mit einer merklichen Lichtwirkung zu tun, und zwar geht die Reaktion im Dunkeln am langsamsten; die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, je kleiner die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes ist. Diese Steigerung der Geschwindigkeit hängt also von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes in einer Weise ab, die unmöglich durch eine Temperaturerhöhung des Systems gedeutet werden kann; denn dann müsste das Geschwindigkeitsmaximum bei Rot liegen, während das Gegenteil der Fall ist.

Auffällig ist, dass diese Erscheinung nicht schon früher beobachtet wurde, da doch die Esterverseifung zu den häufigsten und am genauesten untersuchten Reaktionen gehört. Zu solchen Untersuchungen gehört aber in erster Linie ein vorzüglicher Thermostat und wird man denselben im Allgemeinen wohl vor direktem Sonnenlicht schützen, da es sich bis jetzt nicht um Lichtuntersuchungen handelte. Daraus kann man sich erklären, warum diese Beziehung der Esterverseifung zum Licht noch nicht aufgefunden worden ist. Denn die Wirkung ist ja selbst hier in der Sonne nicht sehr gross, also dürfte der Unterschied zwischen Dunkel und Lichtreaktion im Schatten doch beinahe unmerklich sein.

Dass dieser Unterschied aber vorhanden ist, ersieht man aus dem Auftreten eines Ganges in der Konstanten, der sofort bei jedem Lichtversuch zu bemerken ist und der um so grösser wird, je grösser die Empfindlichkeit des Systems für die betreffende Wellenlänge ist.

Die Aufstellung einer Formel, nach der die Reaktion zwischen Aethylessigester und $Ba(OH)_2$ im Licht vor sich geht, gelang nicht. Dies wäre auch nur dann event. möglich gewesen, wenn genaue Messungen über die Absorptionsspektren des Esters, des Alkohols, der Essigsäure und vor allem wohl des Hydroxylions vorlägen, was nicht der Fall ist, und, wenn die Lösung ganz homogen in dünner Schicht von beiden Seiten mit gleicher Intensität beleuchtet worden wäre, was experimentell recht kompliziert ist und nicht unternommen wurde, da ohnehin die Absorptionsspektren eben nicht bekannt waren und mit den zu Geboten stehenden Apparaten keineswegs ausreichend genau genug hätten bestimmt werden können.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit, über die Existenz von Verzögerung und Beschleunigung einer und derselben Reaktion durch verschiedene Lichtarten zu entscheiden, ist gelöst.

Bei einer Anzahl heterogener Systeme, und nur bei diesen und zwar vor allem bei Oxydationen durch Sauerstoff wurde eine solche Polarität beobachtet.

Während nur bei der Oxydation von $Na_2S$ die Beobachtungen Chastaings sich als richtig erwiesen, wurden bei Oxydationen von Pyrogallol und Eisensulfat mit meiner einwandfreien Methode ganz andere Resultate erhalten, und damit die Beweiskraft der Chastaing'schen Versuche und Schlüsse auch experimentell widerlegt.

Wiewohl in homogenen Systemen bis jetzt keine Polarität entdeckt werden konnte, so haben doch auch hier die Untersuchungen zu neuen Ergebnissen geführt.

## Zusammenfassung.

1. Die Existenz photochemischer Verzögerung wurde zum ersten Male einwandfrei nachgewiesen.

2. Die Existenz „polarer" chemischer Lichtwirkung wurde zum ersten Male sicher nachgewiesen (die Untersuchungen von Stobbe sind erst ein Jahr nach der ersten Veröffentlichung meiner Daten erschienen, beziehen sich auf blosse Farbänderungen, deren chemische Korrelate noch nicht aufgedeckt werden konnten).

3. Bei Oxydation alkalischer Lösungen mit Sauerstoff beschleunigte Rot, wogegen Violett verzögerte.

4. Bei Oxydation saurer Lösungen verzögerte Rot und Violett.

5. Bromreaktionen wurden durch Gelbgrün beschleunigt, entsprechend bisherigen Erfahrungen und dem Auftreten gelbgrüner Lumineszenz bei Bromreaktionen.

6. Wahrscheinlich gelten die Beziehungen 3, 4, 5 nicht völlig allgemein.

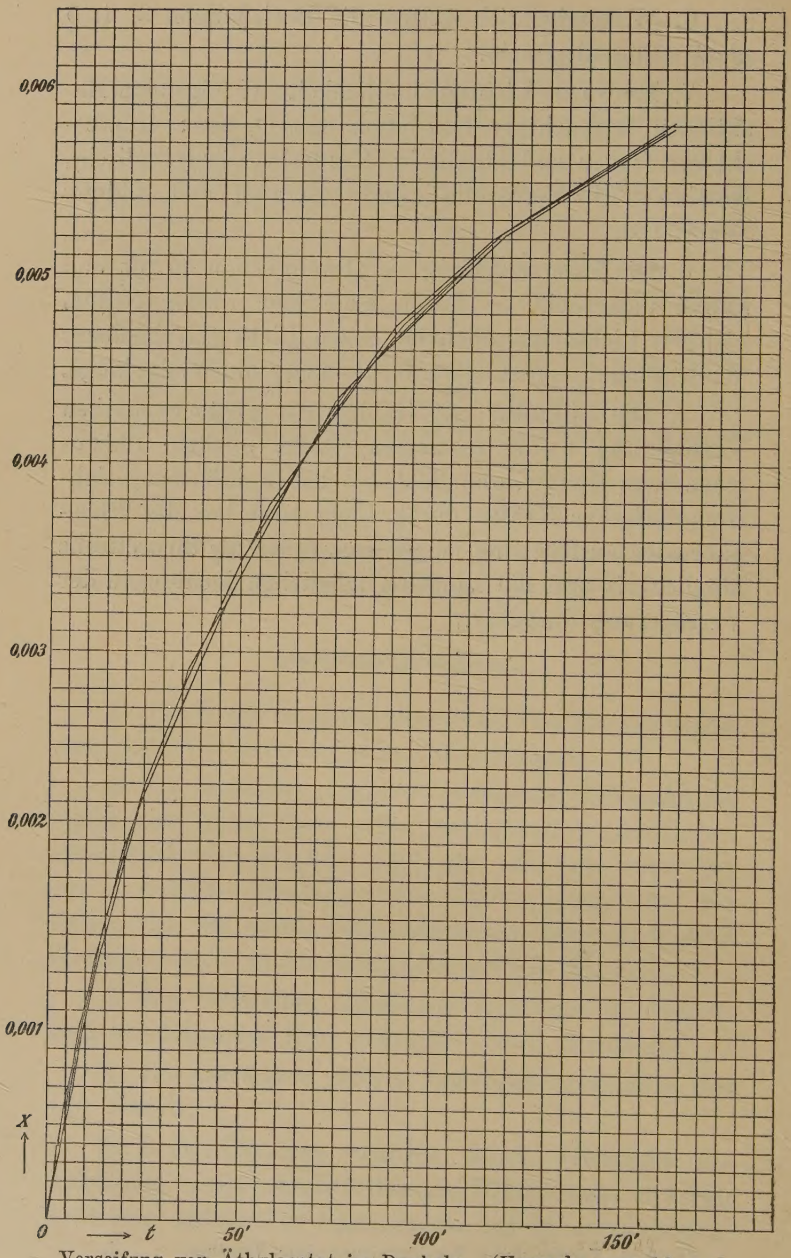
7. Es wurde Lichtempfindlichkeit bei folgenden Reaktionen beobachtet: Oxydation mit $O_2$ von: Kupferchlorür (sauer und alkalisch), Kupferbromür (alkalisch), Natriumsulfit, Ferrosulfat, Jodwasserstoff und Bildung von $COBr_2$.

8. Die Esterverseifung — obwohl schon so oft und genau untersucht — ergab auch hier wieder Neues, nämlich Lichtempfindlichkeit gegen Licht verschiedener Wellenlängen, um so stärkere, je kürzer die Wellenlänge.

9. Die Literatur des Gebiets der photochemischen Verzögerung wurde zusammengestellt, analoge Phänomene beim Hallwachseffekt, bei der Beeinflussung elektromotorischer Kräfte durch Licht und bei der Phosphoreszenzauslöschung beigezogen, sowie die theoretische Möglichkeit und die zunächst möglichen Deutungen der Verzögerung dargetan.

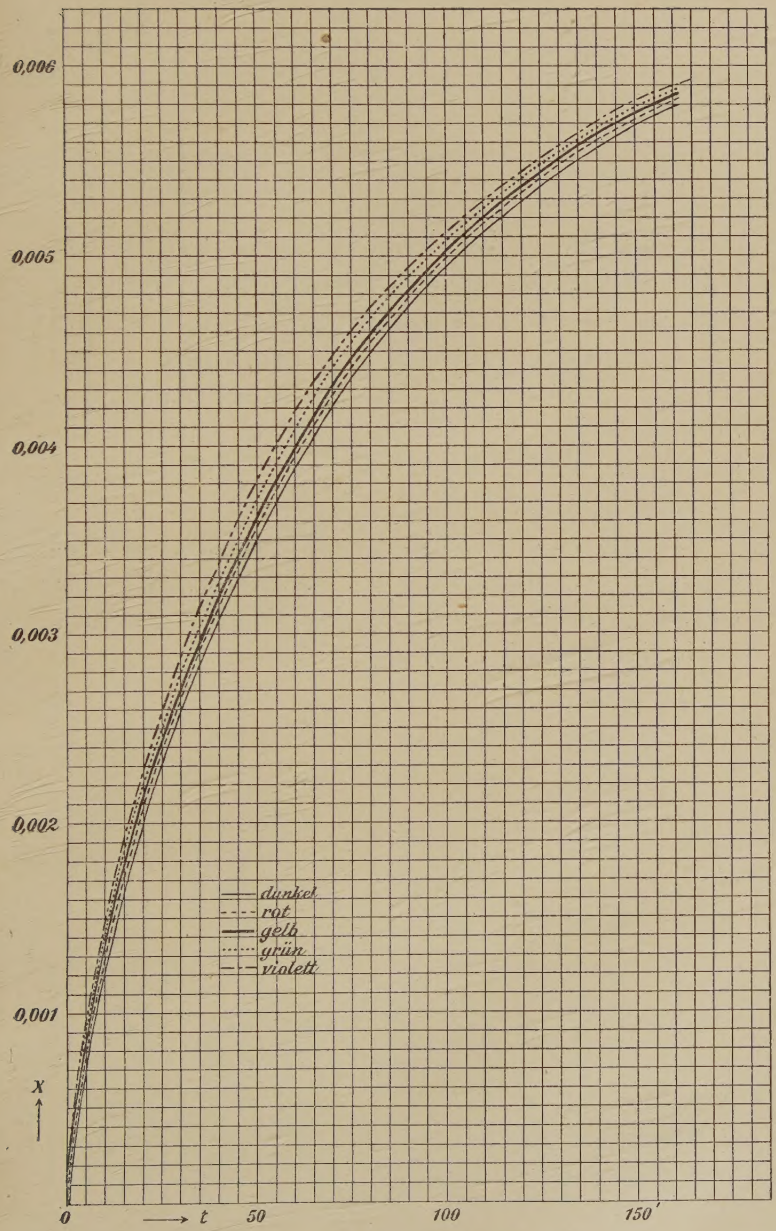
---

# I.




Verseifung von Äthylacetat im Dunkeln. (Versuche vom 12. und 19. Juli und 1. und 2. August 1907).

# II.




Verseifung von Äthylacetat im Licht.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium (philos. Abt.) der Universität Freiburg von Ostern 1906 bis Februar 1908 ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. M. Trautz, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, möchte ich an dieser Stelle dafür und für seine liebenswürdige Unterstützung mit Rat und Tat bei der Ausführung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso sei es mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. L. Gattermann, für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.